

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN PALLADIUMJODIDEN

von

Erwin Kruse
aus Danzig-Langfuhr

1907



Digitized by the Internet Archive
in 2026

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN PALLADIUMJODIDEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Erwin Kruse
aus Danzig-Langfuhr

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftli-
chen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Das vorliegende Thema wurde in der Zeit von September 1965
bis Juni 1967 im Institut für Anorganische Chemie der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bearbeitet.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. B r o d e r s e n ,
danke ich für die Anregung zur Bearbeitung des Themas. Ich bin
ihm dankbar für seinen Rat in allen ihm vorgetragenen Fragen
und für sein Vertrauen.

Herrn Dr. G. T h i e l e danke ich sehr für wertvolle
Diskussionen und Ratschläge sowie für die Anleitung bei
den Berechnungen mit der elektronischen Rechananlage.

Inhaltsübersicht

	Seite
Zusammenfassung	7
1. Einleitung	10
2. Darstellung und Eigenschaften von Palladium(II)-jodiden	12
2.1 Überblick über bekannte Palladiumhalogenide	12
2.2 Darstellung von pulverförmigem PdJ_2	13
2.3 Thermisches Verhalten von pulverförmigem PdJ_2	14
2.4 Darstellung von kristallinem PdJ_2	15
2.5 Mikroskopische Untersuchungen an kristallinem PdJ_2	18
3. Grundlagen der Berechnungen für die Strukturanalyse	19
4. Röntgenographische Untersuchungen	25
4.1 Indizierung der Pulveraufnahme von kristallinem PdJ_2	25
4.2 Die Elementarzellen des $\alpha\text{-PdJ}_2$ und des $\beta\text{-PdJ}_2$	26
5. Strukturbestimmung an $\alpha\text{-PdJ}_2$	27

	Seite
5.1 Beschaffenheit des Kristalls	27
5.2 Ermittlung der Raumgruppenzugehörigkeit von α -PdJ ₂	28
5.3 Patterson-Synthesen	28
5.4 Auswertung der Patterson-Synthesen	30
5.5 Differentialsynthesen und Atomlagen	34
5.6 Strukturfaktoren	36
5.7 Fourier-Analysen	40
5.8 Atomabstände und Gitteranordnung	42
5.9 Diskussion der Struktur des α -PdJ ₂	44
6. Strukturbestimmung an β -PdJ ₂	48
6.1 Beschaffenheit des Kristalls	48
6.2 Ermittlung der Raumgruppenzugehörigkeit von β -PdJ ₂	48
6.3 Patterson-Synthesen	49
6.4 Strukturberechnungen an β -PdJ ₂	51
6.5 Ergebnisse der Strukturberechnungen	56
6.6 Strukturfaktoren und Atomabstände	58
6.7 Diskussion des Strukturmodells von β -PdJ ₂	60
7. Experimenteller Teil	64
7.1 Darstellung von pulverförmigem PdJ ₂	64
7.2 Darstellung von kristallinem PdJ ₂	65
7.3 Ausführung der Analyse	65

	Seite
7.4 Ergebnisse der Analysen	66
7.5 Indizierung der Pulveraufnahme von kristallinem PdJ_2	69
7.6 Formeleinheiten in den Elementarzellen	71
7.7 Herstellung von Röntgenaufnahmen	72
7.8 Auswertung von Drehkristallaufnahmen	73
7.9 Auswertung von Weissenberg-Aufnahmen	76
7.10 Auswertung von Precession-Aufnahmen	79
7.11 Bestimmung der relativen Intensitäten	83
7.12 Aufstellung der Rechenprogramme	87
8. Literaturverzeichnis	88

Zusammenfassung

Im System Palladium-Jod werden drei voneinander verschiedene Modifikationen gefunden, die der Stöchiometrie von PdJ_2 gehorchen.

Die Tieftemperatur-Modifikation erhält man durch Temperung des Fällungsproduktes von Pd^{2+} - mit J^- -Ionen aus wässrig-saurer Lösung. Ein Vergleich der Pulverdiagramme dieses Materials mit jenem von PdBr_2 läßt vermuten, daß in der Tieftemperatur-Modifikation von PdJ_2 ein ähnlicher Strukturaufbau in Form gewellter $(\text{PdJ}_4)_x$ -Kettenbausteine ¹³⁾ vorliegt. Eine Bestätigung dieser Vermutung sollen spätere Arbeiten erbringen.

Über eine chemische Transportreaktion werden aus der pulverförmigen Tieftemperatur-Modifikation schwarze, nadelförmige Kristalle erhalten, die sich als ein Gemisch zweier weiterer Modifikationen erweisen.

Für die rhombische Modifikation wird die Bezeichnung α - PdJ_2 vorgeschlagen. Aus Pulver- und Einkristallaufnahmen werden hierfür folgende Gitterkonstanten bestimmt:

$$a = 6,69 \text{ \AA}$$

$$b = 8,00 \text{ \AA}$$

$$c = 3,80 \text{ \AA}$$

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten.

Eine Ebenenstatistik aus Weißenberg- und Precession-Aufnahmen deutet auf die Raumgruppen C_{2v}^{10} oder D_{2h}^{12} hin. Aus Patterson-Projektionen längs der kristallographischen Achsen wird ein Modell entwickelt, das durch Folgen von Differentialsynthesen, Strukturfaktorenberechnungen und Fourier-Projektionen verfeinert werden konnte.

Die Struktur zeigt in enger Verwandtschaft zum $PdCl_2$ ²⁸⁾ einen Kettenaufbau aus ebenen $(PdJ_4)_x$ -Einheiten, in welchem das Palladiumatom nahezu quadratisch von vier Jodatomen umgeben ist. Zwei zusätzliche entferntere Jodnachbarn des Palladiums erweitern dessen quadratische Koordination zu einer verzerrt oktaedrischen. Jedes auf einer Oktaederspitze liegende Jodatome gehört gemeinsam den Koordinationsquadraten zweier benachbarter Palladiumatome. Der Zusammenhang dieses Aufbauprinzipis mit jenem des $PdCl_2$ und $PdBr_2$ wird diskutiert.

Für die monokline Modifikation wird die Bezeichnung β - PdJ_2 vorgeschlagen. Die Abmessungen der Elementarzelle ergeben sich aus Pulver- und Einkristallaufnahmen:

$$\begin{aligned} a &= 6,69 \text{ \AA} \\ b &= 8,60 \text{ \AA} \\ c &= 6,87 \text{ \AA} \\ \beta &= 103,5^\circ \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Gemäß den Aus-

Löschungsbedingungen aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ist die zugehörige Raumgruppe C_{2h}^5 .

Die Modellentwicklung wird nach der Art eines "Trial and Error"-Verfahrens aus dem Intensitätsgang einiger typischer Reflexe sowie aus Patterson-Projektionen längs der kristallographischen Achsen vorgenommen.

Eine Verfeinerung der Parameter konnte nur für die Zonen (0kl) und (h0l) erreicht werden. Absorptionseffekte verhindern die Heranziehung der Reflexe (hk0) zur weitergehenden Verfeinerung des Strukturmodells. Die notwendigen Korrekturen bleiben einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Die Struktur des β -PdJ₂ läßt den Übergang zu einer aus ebenen PdJ₄-Einheiten aufgebauten Raumnetzstruktur erkennen. Die Koordinationszahl des Palladiums beträgt (Pd : 4+2). Im Vergleich zum Aufbau des α -PdJ₂ sind die Abstände der beiden zusätzlichen Jodatome zum Metallatom geringer.

Die Packung der Atome im β -PdJ₂ ist dichter als in der Kettenstruktur des α -PdJ₂. Die pyknometrisch gefundene Dichte des Kristallgemischs beider Modifikationen liegt mit 6,06 [g.cm⁻³] zwischen den Röntgendichten von 5,88 bzw. 6,22 [g.cm⁻³] von α -PdJ₂ bzw. β -PdJ₂.

1. Einleitung

Vor kurzem haben thermochemische und strukturelle Untersuchungen an niederen Halogeniden der Übergangsmetalle zu überraschenden Erkenntnissen geführt. Von SCHÄFER ²⁵⁾ wurden in einer Reihe von Arbeiten bei den Halogeniden des Niobs und Tantals Besonderheiten im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Stöchiometrie, Homogenitätsgebieten und Bindungsverhältnissen gefunden. Es konnte gezeigt werden, daß Variationen der stöchiometrischen Zusammensetzung unter Beibehaltung der Grundstruktur möglich sind und nur durch unterschiedliche Verknüpfung von Strukturelementen hervorgerufen werden können.

Thermochemische Überlegungen führten zu der Erkenntnis, daß oftmals schon geringe Energieunterschiede zum Aufbau einer neuen Modifikation führen. Im Zusammenhang damit steht die Polymorphie der Halogenide der Metalle aus der VIII. Nebengruppe.

So wurden von BRODERSEN und Mitarbeitern in den letzten Jahren beim IrCl_3 ^{4), 5), 6)}, RuCl_3 ^{6), 17), 26)} und PdCl_2 ⁷⁾ jeweils mehrere Modifikationen gefunden. Während die Hochtemperatur-Modifikation des $\alpha\text{-RuCl}_3$ ein dem AlCl_3 analoges ionogenes Gitter zeigt, besitzt das bei tieferen Temperaturen stabile $\beta\text{-RuCl}_3$ den Aufbau des TiI_3 mit starken Metall-Metall-Wechselwirkungen.

Von den drei bisher bekannten Modifikationen des PdCl_2 ²⁷⁾ ist nur eine von WELLS²⁸⁾ strukturell aufgeklärt worden. Nach massenspektroskopischen Untersuchungen von SCHAFER²²⁾ könnte eine weitere die Struktur des PtCl_2 ⁷⁾ mit isolierten $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Baugruppen besitzen.

Der Übergang zwischen diesen beiden Aufbauprinzipien gelingt nach Modellbetrachtungen unter geringfügigem Energieaufwand durch Lösen von drei Metall-Halogen-Bindungen der PdCl_2 -Kette und nachfolgender Neuknüpfung zum $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Baustein²³⁾.

Das System Palladium-Brom wurde in letzter Zeit von BRODERSEN, THIELE und GAEDCKE⁸⁾ untersucht und die Struktur des PdBr_2 aufgeklärt. Über Transportreaktionen konnte gleichfalls von GAEDCKE¹³⁾ kristallines PdJ_2 erhalten werden, doch wurde eine nähere Untersuchung des Systems Palladium-Jod nicht vorgenommen.

Es war die Aufgabe dieser Arbeit, die stöchiometrischen Verhältnisse der Jodide des Palladiums im Hinblick auf eventuell vorhandene Phasenbreiten und Homogenitätsgebiete zu untersuchen und die Struktur der gefundenen Verbindungen zu ermitteln.

2. Darstellung und Eigenschaften von Palladium(II)-jodiden

=====

2.1 Überblick über bekannte Palladiumhalogenide

Palladium bildet mit allen vier Halogenen Verbindungen vom Typ PdX_2 . Die ausgeprägte Tendenz zur Beibehaltung der Oxydationsstufe +2 wird lediglich bei der Bildung der Fluoride überwunden, führt allerdings beim PdF_3 ^{1), 16)} zu einem sehr reaktionsfreudigen Produkt, das als starkes Oxydationsmittel bei Behandlung mit Wasser Sauerstoff freisetzt.

Die Elektronenkonfiguration $4d^8$ des Pd^{2+} -Ions läßt eine quadratisch ebene Anordnung der Liganden als Umgebung des Palladiums erwarten. Diese Annahme wird sowohl in den Strukturen des PdO und PdS ^{18), 14)}, als auch in denen des PdCl_2 und PdBr_2 erfüllt.

Eine Ausnahme stellt die Rutilstruktur des PdF_2 ^{12), 2)} dar. Die Kristallfeld-Energie des F^- -Ions reicht offensichtlich nicht zur Ausbildung einer quadratischen Anordnung aus.

Die Darstellung der Halogenide PdX_2 aus den Elementen gelingt durch Reaktionen im geschlossenen System. Während diese Reaktion mit Jod nur unvollständig abläuft, führt sie mit Fluor zu PdF_3 . Infolge sehr geringer Löslichkeit des Bromids und Jodide eignen sich zur Darstellung von PdBr_2 und PdJ_2 auch Fällungsreaktionen in saurer Lösung.

2.2 Darstellung von pulverförmigem PdJ₂

Das schwarze, in Wasser und Alkohol unlösliche Produkt wird gewonnen, wenn man nach F. GRAMP¹⁵⁾ einer wässrigen Lösung von PdCl₂ die stöchiometrische Menge KJ zusetzt. Zur Vermeidung eines möglichen Fremdioneneinbaus von Cl⁻ anstelle von J⁻ wurde in Abwandlung dieses bekannten Darstellungsverfahrens die Fällung mit Jodid in stark verdünnter salpetersaurer Lösung von Pd²⁺ vorgenommen. Nach der Abtrennung vom Filtrat, Waschen und Trocknen bei 90°C ergab die Analyse PdJ₂.

Frisch gefällt und kurz getrocknet (24 h) ist das Produkt röntgenamorph. Ein schonendes Tempern (90°C, 5 Tage) läßt eine Ordnung des Materials erkennen, wie die nachstehende Guinier-Aufnahme zeigt. Eine Zuordnung dieser Linien gelang nicht. Das pulverförmige PdJ₂ ist weder mit dem später beschriebenen α-PdJ₂ noch mit β-PdJ₂ isostrukturell, sondern muß einer dritten Modifikation angehören. Die Anordnung der Reflexe im Pulverdiagramm zeigt eine weitgehende Verwandtschaft mit der Linienverteilung des PdBr₂, so daß für die Struktur dieser Modifikation ein analoger Aufbau mit gewinkelten PdJ₂-Ketten vermutet werden kann. Eine genaue Überprüfung dieser Hypothese bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.

Abb. 1 Pulverförmiges PdJ_2 , getempert; Cu-K_α (30 kV, 13 mA); 8 h.
(Das obere Diagramm enthält die Linien des met. Palladiums
als Eichsubstanz).

2.3 Thermisches Verhalten von pulverförmigem PdJ_2

Eine Aussage über das thermische Verhalten von PdJ_2 zeigt
das Diagramm der Differentialthermoanalyse.

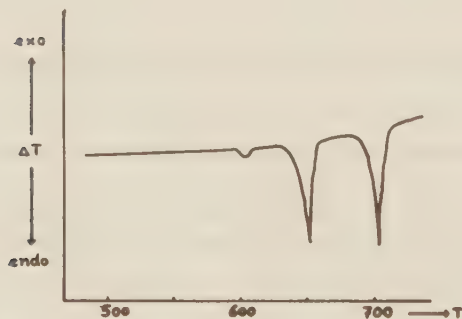
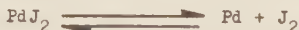


Abb. 2 Differentialthermoanalyse von PdJ_2

Es wurden insgesamt drei übereinstimmende Diagramme von jeweils aus verschiedenen Ansätzen hergestelltem PdJ_2 -Pulver aufgenommen. Bei 610°C , 650°C und 700°C vollziehen sich endotherme Vorgänge, von denen die ersten Modifikationsänderung, der dritte möglicherweise eine Zerfallsreaktion gemäß



sein kann.

2.4 Darstellung von kristallinem PdJ_2

Die Darstellung von PdJ_2 -Einkristallen erfolgte über eine "Chemische Transportreaktion" im geschlossenen System. Nach H. SCHÄFER ²⁴⁾ beruht eine solche Transportreaktion auf der Reversibilität der heterogenen Reaktion zwischen einer festen Phase A und einer gasförmigen B zu einer gasförmigen Phase C

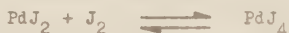


Die flüchtige Verbindung C diffundiert längs eines Temperaturgefälles und zerfällt rückläufig in einer heißeren oder kälteren Zone des Transportraumes - je nachdem, ob die Reaktion endotherm oder exotherm ist.

Als Transportraum diente eine Quarzampulle von 15 mm $\varnothing$ und 20 mm Länge. Die Diffusionsstrecke für den Transport war durch das natürliche Temperaturgefälle eines Röhrenofens in Schräglage gegeben. Für die Dauer des Transportes war die Ampulle im

Ofen so deponiert, daß das pulverförmige Ausgangsprodukt in der heißen Zone lag.

Bei einer Ofentemperatur von 500°C , einem ΔT von 100°C auf etwa 20 cm und einer Betriebszeit von einer Woche war noch kein Transport festzustellen. Die Substanz war lediglich etwas krümelig zusammengesintert. Nennenswerter Transport erfolgte erst bei einer Ofentemperatur zwischen 600°C und 650°C . Dieser Befund steht im Einklang mit den Beobachtungen von H. GAEDCKE ¹³⁾, der eine optimale Arbeitstemperatur von 620°C angibt. Gleichmaßen steht das Ergebnis im Zusammenhang mit den Daten der erwähnten Differentialthermoanalyse, welche bei 650°C einen endothermen Reaktionsablauf anzeigt. Für den Transport wird folgender Verlauf diskutiert:



Ein Teil des primär thermolytisch gebildeten Jods wird Transportmittel für noch vorhandenes PdJ_2 , die flüchtige Verbindung PdJ_4 wird zum Transporttrager, wandert in die kältere Zone des Raumes und zerfällt dort reversibel in PdJ_2 und J_2 .

Gegen diesen Mechanismus spricht die Instabilität von Pd^{+4} -Halogeniden. Es ist darum nicht auszuschließen, daß der Transportvorgang dieses Systems lediglich eine Sublimation ist.

Die Kristalle liegen wie ein verfilztes Wollknäuel im kälteren Ampullenteil. Man erkennt lange, schwarze, im einfallenden Licht funkelnde, nadelförmige Plättchen bis zu etwa 15 mm Länge.

Das eingesetzte schwarze, pulverförmige Ausgangsprodukt ist zu einem silberhellen, metallartigen Regulus zusammengesmolzen. Während die Ampulle abkühlt, beschlägt die Innenwand mit Jodkriställchen.

Beim Öffnen des Gefäßes entweicht Jodwasserstoff. Da die Substanz vor dem Einsatz zum Transport sorgfältig getrocknet und die Ampulle vor der Füllung ausgeheizt war, kann der Wasserstoff nur durch die Quarzwand beim Abschmelzen mit dem Knallgasgebläse in die Ampulle gelangt sein. Für diese Möglichkeit sprechen auch Beobachtungen von H. SCHÄFER ²⁴⁾.

Die Analyse der Kristalle bestätigt das Vorliegen von PdJ_2 . Der Regulus dagegen zeigt in seiner Zusammensetzung erwartungsgemäß nicht mehr die Stöchiometrie von PdJ_2 , sondern hat einen höheren Palladium-Anteil. Guinier-Aufnahmen vom pulverisierten Regulus und gestoßenen Kristallen gleichen einander sehr und unterscheiden sich lediglich durch das Auftreten einer Linie von met. Palladium bei $2\theta = 20^\circ 3'$ im Diagramm des Regulus (vgl. Abb. 4. S. 25).

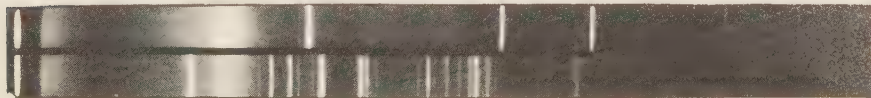


Abb. 3 Guinier-Aufnahme vom Regulus; Cu- K_α (30 kV, 18 mA); 8 h.
(Das obere Diagramm enthält die Linien des met. Siliziums als Eichsubstanz).

2.5 Mikroskopische Untersuchungen an kristallinem PdJ₂

Eine nähere Untersuchung des transportierten kristallinen Produktes zeigt ein überraschendes Ergebnis. Das scheinbar einheitliche kristalline Material erweist sich als ein Gemisch zweier verschiedener Modifikationen.

Man erkennt in Nadelrichtung längsgestreifte lange, dünne Plättchen und Stäbchen, die oftmals wie Orgelpfeifen parallel zueinander verwachsen sind.

Neben vielen stärker ausgebildeten Kristallen, die schwarz und undurchsichtig sind, liegen auch hauchdünne, die im durchscheinenden Licht hell- bis dunkelrot erscheinen. Bevorzugte Spaltrichtung ist die Nadelachse. Nach einer Belastung durch Druck spreizen die Kristallnadeln pinselartig in viele kleine Fasern auf. Es wird rhombische Symmetrie vermutet.

Im Unterschied dazu werden auch Kristalle gefunden, die Schrägverwachsung zeigen und nicht nur längs, sondern auch unter einem Winkel vom 105° aufspalten. Neben der bevorzugten Richtung in der Nadelachse erfolgt das Wachstum auch quer zu dieser Achse. Die Kristalle bilden dünne Plättchen ohne Längsstreifung, die einfallendes Licht spiegelartig reflektieren und oftmals schwertspitzenartig auslaufen. Die Erscheinung des Aufspaltens in dünne Fasern nach Belastung zeigen sie nicht. Im Auflicht sind sie gleichfalls schwarz, in dünner Schicht ebenfalls rot. Diese Erscheinungen deuten auf eine monokline Symmetrie hin.

Zur Unterscheidung beider polymorpher Modifikationen werden die Bezeichnungen α -PdJ₂ und β -PdJ₂ vorgeschlagen.

3. Grundlagen der Berechnungen für die Strukturanalyse

=====

Die quantitative Auswertung der Aufnahmen macht eine Bestimmung des relativen Schwärzungsgrades $S = \log \frac{I_1}{I}$ der Interferenzen auf dem Film notwendig. In dieser Arbeit wurde eine visuelle Abschätzung der Intensitäten vorgenommen. Der Vergleich mit einer aus Zeitaufnahmen konstruierten Schwärzungsskala erleichterte die Arbeit.

Die relative Intensität I_1 eines Reflexes ist eine Funktion folgender Variablen:

$$I_1 = \alpha \cdot LP \cdot G \cdot H \cdot T \cdot A \cdot F^2$$

Hierin bedeuten:

α = Proportionalitätsfaktor

LP = Lorentz- und Polarisationsfaktor

G = Geometrischer Faktor, abhängig von der
Aufnahmetechnik

H = Flächenhäufigkeit

T = Temperaturfaktor

A = Absorptionsfaktor

F = Strukturfaktor

Der Proportionalitätsfaktor α ist für jede Aufnahme eine Konstante und gibt die Relation zwischen relativer und absoluter Intensität wieder. Zum Vergleich berechneter Struktur-faktoren mit experimentell gefundenen wird er nach

$$\alpha = \frac{\sum |F_c|}{\sum |F_o|}$$

berechnet.

Lorentz-, Polarisations- und Geometrischer Faktor beschreiben die Abhängigkeit der Interferenz vom Beugungswinkel und Schichtlinienabstand vom Äquator und sind für jeden Reflex (hkl) und für jede Aufnahmetechnik tabelliert zu finden. Für Reflexe der nullten Schichtlinie in Weissenberg-Aufnahmen vereinfacht sich die Funktion zu

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}$$

Die Flächenhäufigkeit H ist für Weissenberg- und Precession-Aufnahmen gleich 1.

Der Temperaturfaktor T korrigiert das infolge thermischer Schwingung der Atome sich abschwächende Streuvermögen und ist funktionell bisher noch nicht exakt bestimmbar.

Zur Vermeidung von Abbrucheffekten bei Patterson- und Fourier-Analysen wird nach

$$T = \exp \left(\frac{-B}{\lambda^2} \sin^2 \theta \right)$$

ein Faktor B eingeführt, wodurch die Konvergenz im Intensitätsverlauf bei steigendem λ künstlich erzwungen wird. Man nennt diesen Faktor darum auch "Konvergenzfaktor", für Fourier- und Patterson-Analysen wurde B zwischen 2 und 3 gewählt.

Durch den Absorptionsfaktor A werden Intensitätsverluste der Streustrahlung beim Durchgang durch den Kristall erfaßt. Für kugelförmige Kristalle ist er exakt zu berechnen, jedoch führt er bei jeder anderen Geometrie des Kristalls zu einer komplizierten Abhängigkeit von λ . Bei sehr kleinen Kristallen wird meist auf eine Absorptionskorrektur vereinfachend verzichtet.

Die Intensitäten der Reflexe auf einer Röntgenaufnahme sind dem Quadrat des Strukturfaktors $F_{(hkl)}$ proportional. Dieser Strukturfaktor ist die Amplitude der durch Beugung eines Röntgenstrahls an einer Netzebene entstehenden Welle und steht mit den Atomformfaktoren f_j und den Gitterplätzen (x_j, y_j, z_j) der Atome in folgendem Zusammenhang:

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \cdot \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) .$$

Zur praktischen Berechnung wird die Exponentialfunktion nach dem Satz von Euler aufgespalten in:

$$F_{(hkl)} = A_{(hkl)} + iB_{(hkl)} \quad \text{mit}$$

$$A = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{und}$$

$$B = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) .$$

Die Atomformfaktoren f_j sind in Abhängigkeit von Atomart, Bindungszustand und ansteigendem Beugungswinkel θ tabelliert zu finden ²⁹⁾, doch ist ersichtlich, daß eine Berechnung der Strukturamplitude $F_{(hkl)}$ die Kenntnis der Atomlagen voraussetzt. Über die erwähnte Proportionalität

$$I_{\text{kor}} = \text{konst.} F_{(hkl)}^2$$

kann andererseits aus den Schwärzungsintensitäten nur der absolute Betrag $|F|_{(hkl)}$ ermittelt werden.

Zur Lösung des Problems kann die Patterson-Synthese ^{10), 19)} herangezogen werden, die aus den $F_{(hkl)}^2$ -Werten eine Zuordnung zwar nicht der Atomlagen (xyz), wohl aber ihrer Vektoren (uvw) gestattet. Sie wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$P(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)}^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

(V = Volumen der Elementarzelle).

Patterson-Projektionen sind zentrosymmetrisch. Führt man sie für verschiedene Ebenen der Elementarzelle durch, so kann bei bekannter Raumgruppe eine Zuordnung der verschiedenen Vektoren zu den Gitterplätzen der Atome gelingen.

Die Darstellung von Atomanordnungen erfolgt durch Fourier-Analysen und bedingt die Kenntnis des Vorzeichens von $F_{(hkl)}$, zu welcher Strukturfaktorenberechnungen nach Ermittlung von Atomkoordinaten führen.

Mathematisch läßt sich eine Kristallstruktur als periodische Funktion der Elektronendichteverteilung ρ beschreiben:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} F(hk\ell) (\cos \Phi + i \sin \Phi) .$$

Hierin sind:

XYZ = Ortskoordinaten der Elektronendichte,
variabel

$$\Phi = hX + kY + \ell Z$$

$$\text{Fegen } F(hk\ell) = A(hk\ell) + iB(hk\ell)$$

$$\text{sowie } F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = A(hk\ell) - iB(hk\ell)$$

$$\text{wobei } F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \bar{\varphi}_j \quad \text{mit} \quad \bar{\varphi} = (\bar{h}x + \bar{k}y + \bar{\ell}z)$$

bedeuten, vereinfacht sich die Funktion der periodischen Schwingung zu

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} (A \cos \Phi - B \sin \Phi)$$

Die Faktoren A und B zerlegen den Strukturfaktor in einen Real- und einen Imaginärteil und sind die Fourierkoeffizienten der trigonometrischen Reihe. Ihre exakte Berechnung erfolgt für jeden einzelnen Reflex nach Euler.

Beim Vorliegen eines Symmetriezentrums ist $B = 0$ und die Funktion zur Darstellung einer zweidimensionalen Fourier-Projektion z.B. auf (010) lautet:

$$\rho_{(XZ)} = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} A_{(hl)} \cos (hX + lZ) .$$

Entsprechende Gleichungen ergeben sich für Projektionen auf die anderen Ebenen.

Für alle die Strukturanalysen betreffenden Berechnungen stand die elektronische Rechenanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung. Für die Bereitstellung von Rechenzeiten danke ich Herrn Prof.Dr.Specht und seinen Assistenten.

4. Röntgenographische Untersuchungen

=====

4.1 Indizierung der Pulveraufnahme von kristallinem PdJ_2

Zur Strukturaufklärung wurden Drehkristall-, Weissenberg und Precession-Aufnahmen ^{9), 11)} von beiden beschriebenen Kristalltypen angefertigt. Die Verfeinerung der Berechnung von Gitterkonstanten über Pulveraufnahmen war dadurch erschwert, daß es nicht gelang, eine vollständige Trennung beider Modifikationen durch optische Auslese zu erreichen. Auch hatte eine Variierung der Transportbedingungen nicht den gewünschten Erfolg, beide Kristalltypen nebeneinander herzustellen. Es muß darum vermutet werden, daß nur ein sehr geringer energetischer Unterschied in der Bildungsenthalpie beider Modifikationen besteht.

Schließlich gelang über eine Folge von Ausgleichsrechnungen mit Reflexen bekannter Indizierung aus Drehkristall- und Precession-Aufnahmen die Zuordnung der Linien beider Kristalltypen aus der Guinier-Aufnahme. Eine Aufstellung dieser Indizierung ist im experimentellen Teil dieser Arbeit zu finden. (S. 69)



Abb. 4 Guinier-Aufnahme vom Gemisch $\alpha\text{-PdJ}_2$ und $\beta\text{-PdJ}_2$
(Cu-K_α -Strahlung (30 kV, 18 mA); 8 h)

Mittleres Diagramm: Kristallgemisch gemahlen.

Unteres Diagramm: Vergleichssubstanz met. Palladium.

4.2 Die Elementarzellen des α -PdJ₂ und des β -PdJ₂

Für das rhombische Palladium(II)-jodid wird die Bezeichnung α -PdJ₂ vorgeschlagen. Seine Gitterkonstanten sind

$$\begin{aligned} a &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 8,00 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 3,80 \pm 0,02 \text{ \AA} , \end{aligned}$$

dabei ist [001] die Richtung der Nadelachse. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Die Röntgendichte beträgt $d = 5,88 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$.

Die zweite Modifikation des Palladium(II)-jodids kristallisiert monoklin. Für sie wird die Bezeichnung β -PdJ₂ vorgeschlagen.

Als Gitterkonstanten zeigen die Berechnungen

$$\begin{aligned} a &= 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 8,60 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,87 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta &= 103,5^\circ . \end{aligned}$$

Hierbei ist [001] wiederum Nadelachse, während [010] als zweite bevorzugte Wachstumsrichtung die Plättchenbreite darstellt. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten, damit ergibt sich eine Röntgendichte von $6,22 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$.

Die pyknometrisch gefundene Dichte des PdJ_2 -Kristallgemischs ¹³⁾ von $d = 6,06 \pm 0,02 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$ liegt fast exakt in der Mitte der berechneten Röntgendichte beider Modifikationen.

5. Strukturbestimmung an $\alpha\text{-PdJ}_2$

=====

5.1 Beschaffenheit des Kristalls

Es wurde eine stäbchenförmige Kristallnadel ausgewählt, die eine Länge von 0,2 mm und einen Durchmesser von etwa 0,005 mm hatte. Zur Herstellung der notwendigen Röntgenaufnahmen wurde sie längs zur Innenwand eines Markröhrchens aus Quarz mit verdünntem Zaponlack befestigt. Die Ausrichtung des Kristalls zur einfallenden Röntgenstrahlung erfolgte senkrecht zur Nadelachse.

Wie vor allem aus Weißenberg-Aufnahmen ersichtlich ist, war der Kristall ein Berührungszwilling. Trotz intensiven Bemühens gelang es nicht, einen Einkristall aus dem hergestellten Material zu isolieren. Für den Gang der nachfolgenden Berechnungen wurde die auftretende Reflexverdopplung berücksichtigt.

5.2 Ermittlung der Raumgruppenzugehörigkeit von $\alpha\text{-PdJ}_2$

Die Ebenenstatistik aus Weißenberg- und Precession-Aufnahmen zeigt das Auftreten der Reflexe in

$h\ 0\ \ell$	mit	$h + \ell = 2n$
$0\ k\ \ell$	mit	$k + \ell = 2n$
$h\ 0\ 0$	mit	$h = 2n$
$0\ k\ 0$	mit	$k = 2n$
$0\ 0\ \ell$	mit	$\ell = 2n$

Die daraus resultierenden Auslöschungsgesetze erfüllen die Bedingungen folgender Raumgruppen ¹⁹⁾,

$$D_2^2; D_2^3; D_2^4$$

$$C_{2v}^1; C_{2v}^2; C_{2v}^3; C_{2v}^4; C_{2v}^5; C_{2v}^6; C_{2v}^7; C_{2v}^8; C_{2v}^9; C_{2v}^{10}$$

$$D_{2h}^1; D_{2h}^3; D_{2h}^{11}; D_{2h}^{12}$$

Die genannten Auslöschungsbedingungen sind für die höchst-symmetrischen Raumgruppen $P\ n\ n\ 2 - C_{2v}^{10}$ und $P\ n\ m\ n - D_{2h}^{12}$ notwendig. Es wurden deshalb für diese Raumgruppen mehrere Modelle entwickelt und deren Verfeinerung versucht. Die Gruppen $P\ n\ n\ 2 - C_{2v}^{10}$ und $P\ n\ m\ n - D_{2h}^{12}$ unterscheiden sich durch das Vorhandensein eines Symmetriezentrums in $P\ n\ m\ n - D_{2h}^{12}$, eine röntgenographische Unterscheidung ist nicht möglich, doch hat sich nach weiteren Berechnungen die Annahme eines Symmetriezentrums bestätigt.

5.3 Patterson-Synthesen

Es wurden Patterson-Synthesen auf (001), (100) und (010) mit den Reflexen (hk0), (hk1), (0k ℓ) und (h0 ℓ) von Weissenberg- und Pre-

cession-Aufnahmen angefertigt. Die Auflösung der nachstehenden Projektionen war zufriedenstellend.

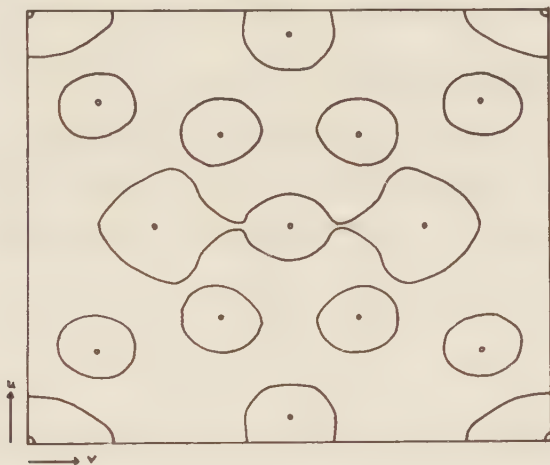


Abb. 5 Patterson-Projektion auf (001)

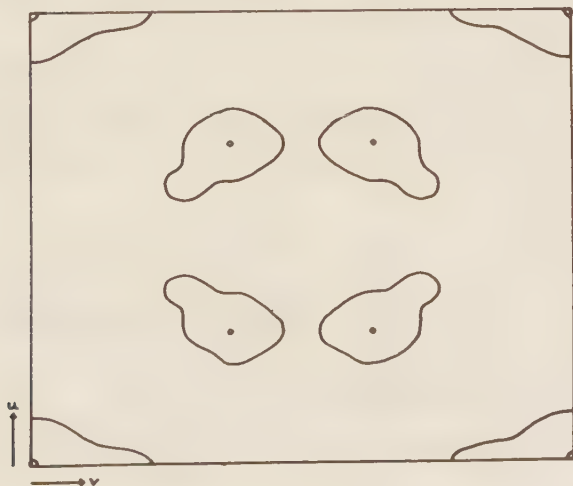


Abb. 6 Erweiterte Projektion der 1. Schichtlinie auf (001)

Bei den Projektionen auf (100) und (010) traten starke Abbruche-
effekte infolge der kleinen Gitterkonstante $c_0 = 3,80 \text{ \AA}$ auf.
Dadurch war eine Zuordnung der Vektoren erschwert.

5.4 Auswertung der Patterson-Synthesen

Die Lage eines Maximums (uvw) zum Ursprungspunkt (000) einer
Patterson-Projektion entspricht dem Vektor zwischen zwei Atomen
an den Orten (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) in der Elementarzelle.

Es gilt:

$$u = x_1 - x_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$w = z_1 - z_2$$

Die Größe eines Maximums entspricht dem Produkt der streuenden
Kräfte $Z_1 \cdot Z_2$ (Z = Elektronenzahl des streuenden Atoms) und
der Häufigkeit des auftretenden Vektors.

Die Elementarzelle enthält zwei Palladiumatome und vier Jod-
atome. Damit kommen nach $P_{nmn} = D_{2h}^{12}$ für die Palladiumatome
die Punktlagen 2 (a) und für die Jodatome die Punktlagen 4 (g)
in Betracht:

$$2 \text{ (a)} \quad 2 \text{ Pd in } [[(0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]] .$$

$$4 \text{ (g)} \quad 4 \text{ J in } \pm [[(x,y,0) ; (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2})]] .$$

Es sind folgende Pattersonvektoren zu erwarten:

Tabelle 1

<u>Palladium</u>				<u>Jod</u>			
	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	u	v	w	x	y	0	$(\frac{1}{2}-x)(\frac{1}{2}-y)$
0	0	0	0	-x	-y	0	x-0,5
0	0	0	0	-y	0	0	-0,5-y
0	0	0	0	0	0	0	0,5
0,5	u	0,5	0	0,5-x	0,5-y	0,5+x	x
0,5	v	0,5	0	0,5-y	0	0,5+y	-y
0,5	w	0,5	0	0,5	0	0,5	0
x	u	x	x-0,5	0	0	2x	2x-0,5
y	v	y	y-0,5	0	0	2y	0,5
0	w	0	0,5	0	0	0	0,5
$\bar{x}$	u	-x	-0,5-x	-2x	0	0	0,5
$\bar{y}$	v	-y	-0,5-y	-2y	0	0	-0,5-2y
0	w	0	0,5	0	0	0	0,5
0,5+x	u	0,5+x	x	0,5	0,5-2x	0	2x
0,5-y	v	0,5-y	-y	0,5-2y	0,5	0	-2y
0,5	w	0,5	0	0,5	0,5	0	0
0,5-x	u	0,5-x	-x	0,5-2x	0,5	0,5	0
0,5+y	v	0,5+y	y	0,5	0,5	2y	0
0,5	w	0,5	0	0,5	0	0,5	0

Das ausschließliche Auftreten von Vektorparametern $w = 0$ und $w = 0,5$ wird auch aus den schlecht aufgelösten Patterson-Projektionen auf (100) und (010) deutlich. Damit gelingt eine Zuordnung dieser Parameter zu den (uv) Koordinaten der Vektoren der Projektion auf (001).

Tabelle 2

<u>Koordinaten</u>			<u>Höhe der Maxima</u>	<u>Vektor</u>
u	v	w		
0	0	0	3620	
0,5	0,5	0,5	940	Pd-Pd
0,08	0,5	0,5	1080	J-J
0,92	0,5	0,5	1060	J-J
0,5	0,24	0,5	1660	J-J
0,5	0,76	0,5	1660	J-J
0,21	0,13	0,5	910	Pd-J
0,21	0,87	0,5	910	Pd-J
0,29	0,37	0	910	Pd-J
0,29	0,63	0	910	Pd-J
0,71	0,37	0	910	Pd-J
0,71	0,63	0	910	Pd-J
0,79	0,13	0,5	910	Pd-J
0,79	0,87	0,5	910	Pd-J

Ein Vergleich der Vektoranordnung der Projektion auf (001) mit jener der erweiterten Patterson-Synthese der ersten Schicht-

linie dieser Ebene zeigt Übereinstimmung der Vektorpositionen in $(0,29; 0,37)$ und $(0,71; 0,37)$. Dieses Ergebnis bedingt $w=0$ und bestätigt die Zuordnung in voranstehender Übersicht.

Nach den Punktlagen resultieren folgende Vektoren mit $w=0$:

$$\begin{array}{ll} \text{Pd-Pd} & : \quad (0 \ 0 \ 0) \\ \text{Pd-J} & : \quad (x,y,0) ; (-x,y,0) \\ & \quad (x,-y,0) ; (-x,y,0) \\ \text{J-J} & : \quad (2x,2y,0) ; (-2x,-2y,0) \\ & \quad (2x,-2y,0) ; (-2x,2y,0) \end{array}$$

Eine Entscheidung, ob die Maxima in $(0,29 ; 0,37)$ und $(0,71 ; 0,37)$ von J-J oder von Pd-J -Vektoren erzeugt werden, ergibt sich aus folgender Überlegung:

1. Die Position $(0 \ 0 \ 0)$ für das Palladium erzeugt ein positives Vorzeichen des Streuanteils bei allen Reflexen. Daraus folgt eine Verstärkung der PdJ- gegenüber den J-J -Vektoren.
2. Pd-J -Vektoren sind doppelt so häufig wie J-J - Vektoren.

Die Zuordnung zu einem Pd-J -Vektor gelingt mit

$$\begin{array}{ll} 0,29 = x & 0,71 = -x \\ 0,37 = y & \text{bzw.} \quad 0,37 = y \\ 0 = z & 0 = z \end{array}$$

Damit ist das vorläufige Modell für die Struktur des α -PdJ₂:

$$2 \text{ Pd in } 2 (a) : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$4 \text{ J in } 4 (g) : \pm[(x, y, 0) ; (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2})]$$

$$\text{mit } x = 0,29 ; y = 0,37.$$

5.5 Differentialsynthesen und Atomlagen

Der aus der Deutung der Patterson-Synthesen abgeleitete Strukturvorschlag wurde durch abwechselnde Folgen von Differentialsynthesen, Strukturfaktorenberechnungen und Fourier-Analysen verfeinert.

Das Prinzip einer Differentialsynthese ³⁾ gleicht einer Fehlerrechnung. Es werden die Orte (XYZ) grosser Elektronendichten über $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$ aufgesucht. Die Koordinaten dieser Punkte werden über simultane Gleichungssysteme nach $(x + \epsilon_x), (y + \epsilon_y), (z + \epsilon_z)$ so verschoben, daß $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$ möglichst klein werden.

Eine Kontrolle über den Verlauf dieser Berechnungen gibt der R-Wert, der die Relation zwischen berechneten (F_o) und gefundenen Strukturfaktoren (F_c) nach

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_c|}$$

für die jeweils aufgesuchten Koordinaten angibt. Je kleiner

dieser Zuverlässigkeitswert ist, umso größeren Wahrheitsgehalt hat das vorliegende Strukturmodell.

Die Berechnungen führen zu folgenden Lagen der Atome in der Elementarzelle:

$$\text{Palladium : } (0, 0, 0) ; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{Jod : } \pm(x, y, 0) ; \pm\left[\left(\frac{1}{2} + x\right)\left(\frac{1}{2} - y\right) \frac{1}{2}\right]$$

$$\text{mit } x = 0,287 ; y = 0,369.$$

Diese Atomlagen werden durch die R-Werte von Strukturfaktorberechnungen 155 unabhängiger Reflexe von Ebenen aller drei Raumrichtungen unterstützt.

Tabelle 3

Ebene	Anzahl der Reflexe	R-Wert
h k 0	67	0,087
h k 1	62	0,109
0 k l	16	0,158
h 0 l	10	0,162

Die Intensitäten der Reflexe (0kl) und (h0l) stammen aus Precession-Aufnahmen. Eine bessere Angleichung von F_0 zu F_c konnte durch weitere Zyklen der Differentialsynthese nicht erreicht werden. Dieser Befund ist verstärkten Abbrucheffekten zuzuschreiben, die sich infolge der kleinen Gitterkonstante $c_0 = 3,80 \text{ \AA}$ und der geringen Anzahl von Reflexen für diese Ebenen ergeben.

5.6 Strukturfaktoren

Die Zusammenstellung der berechneten (F_c) und beobachteten (F_o) Strukturfaktoren für die Reflexe ($hk0$), ($hk1$), ($0k\ell$) und ($h0\ell$) erfolgt gesondert für jede der einzelnen Zonen.

Tabelle 4

Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(hk0)}$

h	k	ℓ	F_c	F_o	h	k	ℓ	F_c	F_o
0	2	0	64	58	2	0	0	-83	-79
0	3	0	0	0	2	1	0	56	56
0	4	0	-77	-74	2	2	0	78	73
0	5	0	0	0	2	3	0	39	29
0	6	0	60	72	2	4	0	159	156
0	7	0	0	0	2	5	0	-38	-41
0	8	0	80	84	2	6	0	19	23
1	1	0	113	105	2	7	0	-15	-10
1	2	0	173	163	2	8	0	-21	-22
1	3	0	38	37	2	9	0	16	17
1	4	0	-19	-14	3	0	0	0	0
1	5	0	33	43	3	1	0	-1	0
1	6	0	-85	-90	3	2	0	-102	-105
1	7	0	46	49	3	3	0	112	111
1	8	0	16	12	3	4	0	12	11
1	9	0	24	23	3	5	0	71	68

Fortsetzung Tabelle 4

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o
3	6	0	55	57	5	6	0	-20	-21
3	7	0	-7	0	5	7	0	52	55
3	8	0	-11	-9					
3	9	0	7	10	6	1	0	50	52
					6	2	0	30	23
4	0	0	121	123	6	3	0	37	36
4	1	0	-68	-72	6	4	0	34	38
4	2	0	42	50	6	5	0	-39	-40
4	3	0	-50	-46	6	6	0	17	27
4	4	0	-14	-12					
4	5	0	50	54	7	1	0	-12	-12
4	6	0	36	28	7	2	0	3	0
4	7	0	20	9	7	3	0	56	58
4	8	0	41	52	7	4	0	0	0
4	9	0	-23	-20	7	5	0	36	37
5	1	0	96	111	8	1	0	-26	-21
5	2	0	34	35	8	2	0	17	17
5	3	0	-22	-16	8	3	0	-20	-16
5	4	0	-4	0					
5	5	0	-4	0					

Tabelle 5

Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(hk1)}$

h	k	1	F _c	F _o	h	k	1	F _c	F _o
0	1	1	-45	-37	0	4	1	0	0
0	2	1	0	0	0	5	1	96	92
0	3	1	170	147	0	6	1	0	0

Fortsetzung Tabelle 5

h	k	l	F _c	F _o	h	k	l	F _c	F _o
0	7	1	-26	-25	4	1	1	2	0
1	0	1	33	41	4	2	1	74	72
1	1	1	-120	-120	4	3	1	75	78
1	2	1	68	59	4	4	1	-9	-20
1	3	1	-82	-72	4	5	1	48	60
1	4	1	75	75	4	6	1	-39	-47
1	5	1	76	75	4	7	1	-3	0
1	6	1	29	28	4	8	1	7	10
1	7	1	28	25	5	0	1	-37	-37
1	8	1	10	14	5	1	1	-22	-20
1	9	1	-29	-29	5	2	1	36	49
2	1	1	154	153	5	3	1	-16	-20
2	2	1	-62	-55	5	4	1	77	74
2	3	1	-33	-27	5	5	1	16	11
2	4	1	7	9	5	6	1	10	8
2	5	1	-6	0	5	7	1	6	15
2	6	1	30	20	6	1	1	31	41
2	7	1	66	68	6	2	1	-52	-52
2	8	1	-5	-8	6	3	1	15	14
2	9	1	26	28	6	4	1	6	0
3	0	1	136	126	6	5	1	13	8
3	1	1	70	73	6	6	1	29	31
3	2	1	44	39	7	0	1	59	60
3	3	1	49	47	7	1	1	-2	0
3	4	1	-18	-8	8	1	1	18	12
3	5	1	-47	-50	8	2	1	25	23
3	6	1	35	52					
3	7	1	-18	-20					
3	8	1	39	43					
3	9	1	19	16					

Tabelle 6

Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(0kl)}$

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
0	0	2	112	113	0	4	4	-25	-34
0	0	4	74	77	0	5	1	69	57
0	1	3	-15	-25	0	5	3	54	55
0	2	2	26	37	0	6	2	38	43
0	2	4	19	19	0	6	4	29	34
0	3	1	100	89	0	7	1	-25	-20
0	3	3	72	66	0	8	2	68	50
0	3	5	50	61					
0	4	2	-37	-43					

Tabelle 7

Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h0l)}$

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
1	0	3	24	32	4	0	2	121	113
1	0	5	16	27	4	0	4	82	81
2	0	2	-65	-74	5	0	3	-41	-49
2	0	4	-39	-57	7	0	3	102	80
3	0	3	114	113					
3	0	5	71	100					

5.7 Fourier-Analysen

Die Auswertung der Projektionen zeigt eine befriedigende Auflösung. Die resultierenden Positionen optimaler Elektronendichte bestätigen voranstehende Berechnungen aus Patterson-Synthesen und Differentialsynthesezyklen.

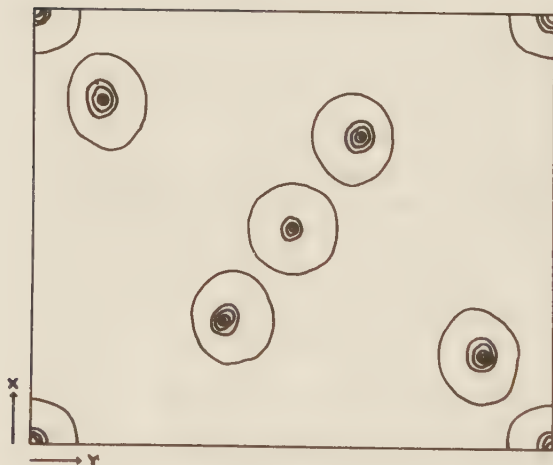


Abb. 7 Elektronendichteprojektion auf (001)

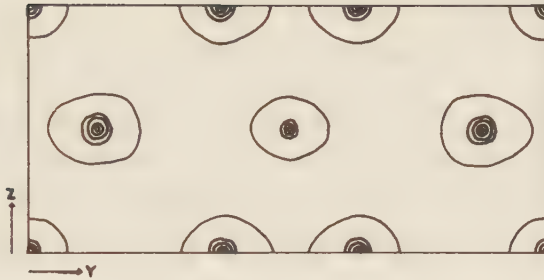


Abb. 8 Elektronendichteprojektion auf (100)

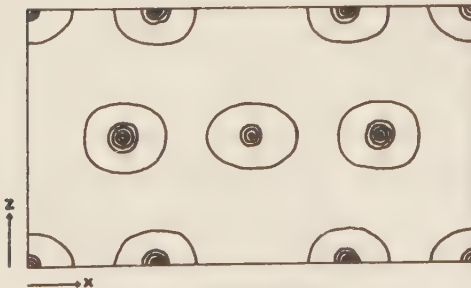


Abb. 9 Elektronendichteprojektion auf (010)

5.8 Atomabstände und Gitteranordnung

Die Berechnung von Atomabständen erfolgt nach

$$s^2 = (a \cdot \Delta x)^2 + (b \cdot \Delta y)^2 + (c \cdot \Delta z)^2 + 2a\Delta x \cdot b\Delta y \cdot \cos\gamma + 2b\Delta y \cdot c\Delta z \cdot \cos\alpha + 2a\Delta x \cdot c\Delta z \cdot \cos\beta$$

Hierin sind a, b, c die Gitterkonstanten, α, β, γ die Winkel einer triklinen Zelle und $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ die Differenz der Koordinaten zweier Atome. Nach der Gleichung war ein Programm ausgearbeitet worden, mit dessen Hilfe Atomabstände bis zu $5 \text{ \AA}$ elektronisch berechnet wurden.

Es resultiert eine Kettenstruktur für das $\alpha\text{-PdJ}_2$. Die wichtigsten Atomabstände sind:

Tabelle 8

Atom	Nachbaratom	Lage zueinander	Abstand $\pm 0,02 \text{ \AA}$
Palladium	2 Palladium	Kette	3,80
	4 Palladium	Nachbarkette	5,55
	4 Jod	Kette	2,60
	2 Jod	Nachbarkette	3,52
Jod	1 Jod	Kette	3,55
	2 Jod	Kette	3,80
	2 Jod	Nachbarkette	4,29
	2 Jod	Nachbarkette	4,37

Die Kombination der Elektronendichteprojektion auf die Ebenen aller drei Raumrichtungen liefert die Anordnung von zwei Formeleinheiten PdJ_2 im Raum, wie folgende Abbildung zeigt:

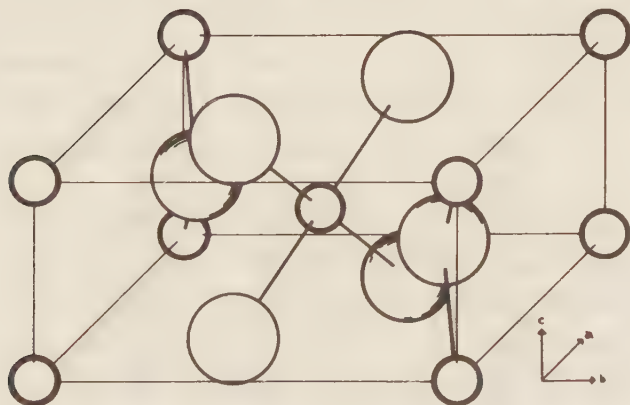


Abb. 10 Atomanordnung von $\alpha\text{-PdJ}_2$ in der Elementarzelle

Große Kugeln = Jodatome

Kleine Kugeln = Palladiumatome

5.9 Diskussion der Struktur des α -PdJ₂

Die Strukturuntersuchung zeigt für α -PdJ₂ in Richtung der Madelachse endlos verlaufende Schnüre von ebenen PdJ₄-Einheiten. In diesen Einheiten ist das Palladium nahezu quadratisch von vier Jodatomen im Abstand von 2,60 Å umgeben. Je zwei Seiten dieses Koordinationsquadrates gehören zwei weiteren PdJ₄-Einheiten gemeinsam an, so daß die stöchiometrische Zusammensetzung PdJ₂ resultiert.

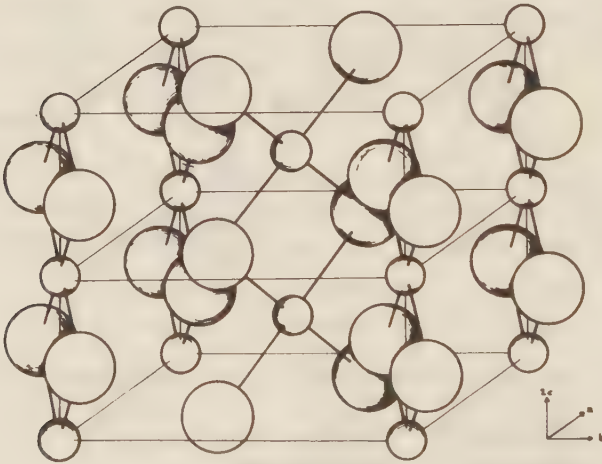


Abb. 11 Struktur des α -PdJ₂

Große Kugeln = Jodatome

Kleine Kugeln = Palladiumatome

Die benachbarten $(\text{PdJ}_4)_x$ -Schnüre stehen in der Richtung $[001]$ im Winkel von $72,7^\circ$ zueinander. Die Geometrie der Kettenstruktur bietet jedem Palladiumatom zusätzlich zwei weiter entfernte Jodnachbarn ($2\text{Pd}-\text{J} = 3,52 \text{ \AA}$) und erweitert so die quadratische Koordination des Metallatoms zu einer oktaedrischen ($\text{Pd}: 4+2$).

Somit kann die Struktur des $\alpha\text{-PdJ}_2$ auch als eine verzerrte Variante der Rutilstruktur interpretiert werden. Im Rutil sind die Koordinationsoktaeder längs der tetragonalen Achse über gemeinsame Kanten zu Oktaederketten verbunden. Die Verknüpfung dieser Ketten wird über gemeinsame Oktaederspitzen in Richtung der (001) -Flächendiagonale vollzogen.

Im $\alpha\text{-PdJ}_2$ wird die theoretisch zu erwartende Gitterkonstante von $7,38 \text{ \AA}$ für eine ideale Rutilstruktur zu $a = 6,69 \text{ \AA}$ und $b = 8,00 \text{ \AA}$ verzerrt und der Winkel benachbarter Ketten zueinander von 90° auf $72,7^\circ$ herabgesetzt. Mit dieser Abweichung von der tetragonalen Symmetrie ergeben sich nach $[010]$ gestreckte und nach $[100]$ gestauchte Oktaeder ($4\text{Pd}-\text{J} = 2,6 \text{ \AA}$; $2\text{Pd}-\text{J} = 3,52 \text{ \AA}$).

Das $\alpha\text{-PdJ}_2$ zeigt eine weitgehende Verwandtschaft zum Aufbau im PdCl_2 ²⁸⁾. Der Unterschied ergibt sich aus der Anordnung der Kettenschnüre. Bei einem Winkel von $48,8^\circ$ zueinander wird im PdCl_2 -Gitter einer Annäherung von Chloratomen benachbarter Ketten zum Palladiumatom ausgewichen.

Im Zusammenhang damit deuten die sehr unterschiedlichen Gitterachsen ($3,81 \text{ \AA}$ und $11,0 \text{ \AA}$) auf eine noch stärkere Abweichung von

der Rutilstruktur. Eine Koordinationserhöhung am Metallatom in der Struktur des PdCl_2 ist somit nicht mehr diskutabel, ($4\text{Pd-Cl} = 2,31 \text{ \AA}$; $4\text{Pd-Cl} = 4,23 \text{ \AA}$).

Mit der Atomanordnung im PdBr_4 -Bauelement aus der erst kürzlich bekannt gewordenen Struktur des PdBr_2 ⁸⁾ ergibt sich jetzt eine Gegenüberstellung von Atomabständen und Winkeln in der homologen Reihe der Palladiumhalogenide.

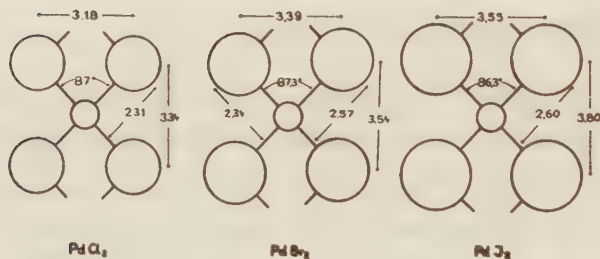


Abb. 12 Kettenbausteine von Palladiumhalogeniden

Die Übersicht macht den systematischen Gang in der Abstufung von Bindungslängen zwischen Metall- und Halogenatom sowie zwischen Halogenatomen untereinander deutlich. Die Abstu-

fungen erfolgen fast exakt mit den theoretisch zu erwartenden Relationen, die sich mit den Ionenradien ²⁰⁾ von

Pd^{2+}	0,86 Å
Cl^-	1,81 Å
Br^-	1,95 Å
J^-	2,18 Å

errechnen lassen.

Auffallend ist der in allen Kettenbausteinen auftretende Winkel von 87° zwischen Halogen-Palladium-Halogen. Offensichtlich ist mit der Elektronenkonfiguration $4d^8$ des Pd^{2+} die Ausbildung der gerichteten Bindungskräfte vorgegeben und bleibt auch bei Verzerrung des Koordinationsquadrates erhalten.

6. Strukturbestimmung an β -PdJ₂

=====

6.1 Beschaffenheit des Kristalls

In der monoklinen Modifikation des β -PdJ₂ ist die plättchenartige Beschaffenheit gegenüber jener der rhombischen Kristalle viel stärker ausgeprägt. Das zur Strukturanalyse ausgewählte Kristallplättchen war 1,8 mm lang, hatte eine Breite von 0,35 mm und eine Stärke von etwa 0,002 mm. Durch diese Abmessungen war es möglich, den Kristall in Längsrichtung an einem Glasfaden zu befestigen und der Strahlung direkt auszusetzen. Die Ausrichtung zur Strahlung erfolgte wiederum senkrecht zur Längsachse.

Die ungünstige Relation von Breite und Stärke des verwendeten Kristalls bewirkte eine Überlagerung des Intensitätsganges von Reflexen durch unterschiedliche Absorption. Es standen jedoch keine kleineren, einheitlicher gewachsenen Einkristalle zur Verfügung.

6.2 Ermittlung der Raumgruppenzugehörigkeit

Die Auswertung von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen läßt folgende Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten von Reflexen

erkennen:

$h\ k\ 0$ ohne Bedingung

$h\ 0\ \ell$ mit $\ell = 2n$

$0\ k\ 0$ mit $k = 2n$

Es kommen folgende Raumgruppen in Betracht:

$C_2^1 ; C_2^2$

$C_s^1 ; C_s^2$

$C_{2h}^1 ; C_{2h}^2 ; C_{2h}^4 ; C_{2h}^5$

Da die gefundenen Auslöschungsgesetze die Forderungen allein von $P\ 2_1/c - C_{2h}^5$ notwendig und hinreichend erfüllen, wurde diese zur Entwicklung von Modellen herangezogen.

6.3 Pattersonsynthesen

Es wurden Pattersonsynthesen auf (001), (100) und (010) mit den Reflexen von (hk0), (h0 ℓ) und (0k ℓ) von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen angefertigt. Die Auflösung der Projektionen war nicht befriedigend. Der Grund ist in überlagernden Absorptionseffekten in der Intensitätsverteilung der Reflexe (hk ℓ) zu suchen.

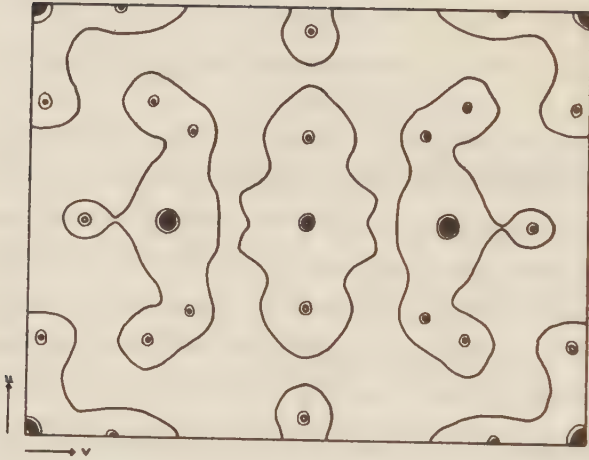


Abb. 13 Patterson-Projektion auf (001)

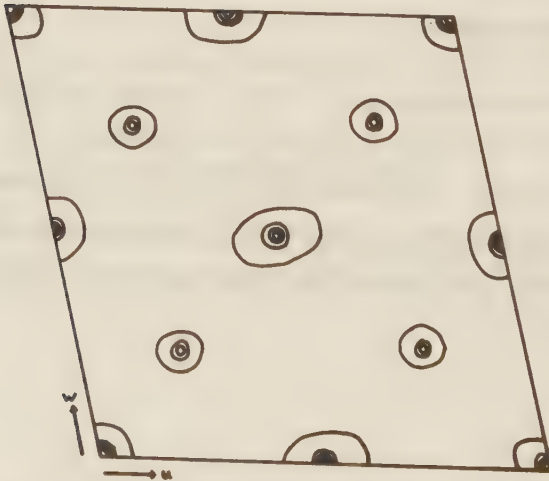


Abb. 14 Patterson-Projektion auf (010)

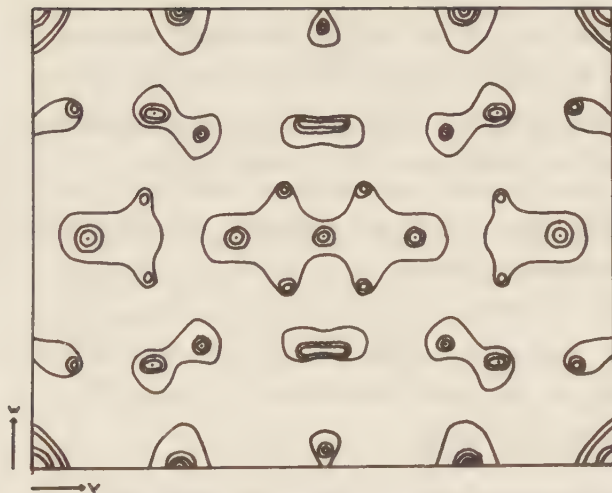


Abb. 15 Patterson-Projektion auf (100)

6.4 Strukturberechnungen an β -PdJ₂

Die Elementarzelle der monoklinen Modifikation enthält vier Formeleinheiten PdJ₂. Nach der Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$ müssen vier Pd-Atome und acht J-Atome die Punktlagen 4 (e)

besetzen:

$$\pm [x ; y ; z]$$

$$\pm [x ; \frac{1}{2} - y ; \frac{1}{2} + z] .$$

Bei den Strukturberechnungen wurde erwartet, daß auch in dieser monoklinen Zelle das Palladium eine Viererkoordination in Form mehr oder weniger verzerrter Quadrate hat. Weil der Habitus der Kristalle mit (100) als bevorzugte Spaltebene in Richtung der a-Achse die geringsten Bindungskräfte erwarten läßt, sollte eine Verknüpfung der Koordinationsquadrate zur Ausbildung der Kettenebene in der bc-Ebene liegen.

Die unbefriedigende Auflösung der Patterson-Projektionen läßt ohne einschränkende Voraussetzungen keine sinnvolle Interpretation der Vektoren zu. Daher wurde die Berechnung der gesuchten Atomkoordinaten nach der Art eines "Trial and Error"-Verfahrens aus der Intensitätsverteilung einiger typischer Reflexe (hkl) vorgenommen.

Als Anhaltspunkt zur Ermittlung des y-Parameters gelten die Auslöschungen für (0 2 ℓ), (0 6 ℓ) und (0 10 ℓ), wie sie die Precession-Aufnahme der Reflexe (0 $k\ell$) zeigt.

Dieser Befund verlangt, daß die Strukturfaktoren in den genannten Zonen gleich null sind.

Nach dem Ansatz

$$\begin{aligned} F(0k\ell) &= f_{Pd} \cdot \cos 2\pi ky_1 \cdot \cos 2\pi \ell z_1 \\ &+ f_J \cdot \cos 2\pi ky_2 \cdot \cos 2\pi \ell z_2 \\ &+ f_J \cdot \cos 2\pi ky_3 \cdot \cos 2\pi \ell z_3 \end{aligned}$$

folgt für die Reflexe (02ℓ):

$$\begin{aligned} F(02\ell) = & 44 \cdot \cos 2\pi 2y_1 \cdot \cos 2\pi \ell z_1 \\ & + 54 \cdot \cos 2\pi 2y_2 \cdot \cos 2\pi \ell z_2 \\ & + 54 \cdot \cos 2\pi 2y_3 \cdot \cos 2\pi \ell z_3 \end{aligned}$$

Entsprechende Gleichungen gelten für (06ℓ) und (0 10ℓ).

Die Strukturamplituden der Schwingungsfunktionen werden gleich null bei $\cos \pi \frac{1}{2} (2n + 1)$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Die Forderung ist erfüllt, wenn

$$\begin{aligned} \text{Bedingung I} \quad & : \quad y_i = \frac{1}{8} (2n + 1) \\ \text{oder} \quad & : \quad z_i = \frac{1}{4} (2n + 1) \end{aligned}$$

oder, wenn sich die Streuanteile von Metallatomen und Jodatomen in (02ℓ) gegenseitig auslöschen.

In der Patterson-Synthese tritt ein sehr starker Vektor in $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0)$ auf, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Verschiebung um $y = \frac{1}{4}$ der mit Jodatomen doppelt besetzten Punkt-lage 4 (e) hindeutet:

$$\begin{aligned} 4 J \text{ in } 4 (e) \quad & : \quad \pm \left[[x, y, z_1; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z_1] \right] \\ 4 J \text{ in } 4 (e) \quad & : \quad \pm \left[[x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{4}, z_2; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{2} + z_2] \right] \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die Jodstreuanteile der Reflexe (0k0):

$$\begin{aligned} F_J = & f_J (\cos 2\pi ky + \cos 2\pi k(y + \frac{1}{4})) \\ = & 54 (\cos 2\pi ky + \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi k \cdot \frac{1}{4}) \end{aligned}$$

und damit eine Auslöschung der Reflexe mit $k \neq 4n$.

Die Überlegung wird von der Bedingung I optimal gestützt, wenn y_i die Punktlagenkoordinate der Palladiumatome wird:

$$y = \frac{1}{8} (2n + 1)$$

Die auffallend starke Intensität des (040)- gegenüber jener des (080)-Reflexes läßt bei (040) eine Addition der Streuantteile von Palladium und Jod erwarten, während für (080) eine Subtraktion dieser Anteile zur weitgehenden Auslöschung führt. Mit $y = \frac{1}{8} (2n + 1)$ ergibt sich für den Streuanteil des Palladiums nach

$$F_{Pd} = f_{Pd}(\cos 2\pi ky)$$

in (040):

$$F_{Pd} = 44 \cos 2\pi \cdot 4 \cdot \frac{1}{8} (2n + 1) = +44$$

in (080):

$$F_{Pd} = 44 \cos 2\pi \cdot 8 \cdot \frac{1}{8} (2n + 1) = +44$$

Damit folgt nach voranstehenden Überlegungen für die Streuantteile der Jodatome:

$$F_J = 54 \cos 2\pi ky + 54 \cos 2\pi k \left(y + \frac{1}{4}\right)$$

in (040):

$$F_J = 108 \cos 2\pi 4y \approx -44$$

in (080):

$$F_J = 108 \cos 2\pi 8y \approx -44$$

Die Berechnung läßt den Jodparameter mit

$$y \approx \frac{n}{12}$$

erwarten.

Einen weiteren Hinweis, daß diese Annahme zutrifft, bietet der Reflex (042), der ebenfalls nahezu ausgelöscht ist. Bei einem z-Parameter der Palladium- bzw. Jodatome von etwa $z_i = \frac{1}{4}$ bewirkt er einen Vorzeichenwechsel der Streuanteile und damit eine weitgehende Auslöschung des Reflexes. Dieser z-Parameter widerspricht den Vektorlagen der Patterson-Projektionen nicht und wird durch die Forderung der Raumgruppe gestützt.

Das Resultat der bisherigen Überlegungen führt zur Deutung der Patterson-Vektoren und zu folgendem Modell:

$$\begin{aligned} 4 \text{ Pd} \quad \text{in} \quad 4 (e) : \quad & \pm \left[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0 \right] \\ & \pm \left[\frac{3}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ J} \quad \text{in} \quad 4 (e) : \quad & \pm \left[0, \frac{1}{12}, \frac{1}{4} \right] \\ & \pm \left[0, \frac{7}{12}, \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ J} \quad \text{in} \quad 4 (e) : \quad & \pm \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \right] \\ & \pm \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

6.5 Ergebnisse der Strukturberechnungen an β -PdJ₂

Die berechneten Atomparameter lassen sich durch abwechselnde Folgen von Differentialsynthesezyklen, Fourier-Analysen und Strukturfaktorenberechnungen mit den Daten von Precession-Aufnahmen der Reflexe (h0ℓ) und (0kℓ) verfeinern. Die Entwicklung der Berechnungen deutet darauf hin, daß die x-Parameter der Atome noch geringfügig korrigiert werden müssen, doch wird das Modell weitgehend erhalten bleiben.

Die Fourier-Projektionen auf (100) und (010) sind recht gut aufgelöst und zeigen keine Abbrucheffekte. Gleichfalls entspricht die Relation der Elektronendichten dem erwarteten Verhältnis der Elektronenzahlen der Ionen von Pd²⁺ (44) und J⁻ (54).

Die Strukturanalyse zeigt, daß die Punktlage 4 (e) der Raumgruppe P 2₁/c - C_{2h}⁵ durch vier Palladium- und acht Jodatome dreifach besetzt wird;

P 2 ₁ /c - C _{2h} ⁵	4 (e)	$\pm$ [[x, y, z ; x, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +z]]
4 Pd	in	4 (e) x = 0,24 ; y = 0,128 ; z = 0
4 J	in	4 (e) x = 0,02 ; y = 0,08 ; z = 0,24
4 J	in	4 (e) x = 0,54 ; y = 0,33 ; z = 0,24

Mit diesen Atomkoordinaten wurde für 61 Reflexe (h0ℓ) ein R-Wert von 0,22 und für 72 unabhängige Reflexe (0kℓ) ein R-Wert von 0,23 erhalten.

Eine weitergehende Verfeinerung der Parameter ist ohne Korrektur der Strukturfaktoren nicht möglich.

Intensitätsanteile der Strahlung gehen durch Absorption verloren. Primär- und Sekundärstrahl werden beim Durchdringen des Kristalls von der Schichtdicke d um den Faktor $e^{-\mu d}$ geschwächt

$$I_d = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

Der Schwächungskoeffizient μ ist abhängig von der Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit und von der Wellenlänge der Strahlung ²¹⁾. Für β -PdJ₂ beträgt er

$$\mu = 1125 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad \text{für Cu-K}_{\alpha}\text{-Strahlung}$$

$$\mu = 225 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad \text{für Mo-K}_{\alpha}\text{-Strahlung}$$

Die Schichtdicke d des durchstrahlten Kristallbereichs hängt von der Stellung des Kristalls zum Primärstrahl ab. Für kugelförmige und zylindrische Proben läßt sich diese Abhängigkeit funktionell erfassen.

Im vorliegenden Fall des β -PdJ₂ zeigen die Kristallplättchen durch extrem unterschiedliche Wachstumsrichtung ein ungünstiges Verhältnis von Breite (0,35 mm) und Dicke (0,002 mm), und damit in Abhängigkeit zur Ausrichtung zum Primärstrahl unterschiedliche Schichtdicken d . In gleicher Relation ändert sich mit der Drehung des Kristallplättchens der Querschnitt q der bestrahlten Fläche.

Die mathematische Formulierung der resultierenden Schwächungsfunktion und die Anfertigung eines erforderlichen Programms für die elektronische Datenverarbeitungsanlage muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine Absorptionskorrektur vorgenommen werden.

Die Reflexe der Zonen ($h0\ell$) und ($0k\ell$) entstammen Precession-Aufnahmen, die mit Mo-K_α -Strahlung hergestellt wurden. Bei dieser Aufnahmetechnik liegt der Absorptionsfaktor in der Größenordnung von 1 und kann darum zur Ermittlung des Strukturmodells vernachlässigt werden.

Die Reflexe ($hk0$) waren dagegen nur mit Weissenberg-Aufnahmen bei Cu-K_α -Strahlung zu erhalten. Hierbei nimmt der Absorptionsfaktor beträchtliche Werte an. Aus diesem Grunde können die Reflexe dieser Zone noch nicht zur Strukturbestimmung herangezogen werden.

Für eine Verfeinerung des bisher erarbeiteten Strukturmodells ist jedoch auch eine Absorptionskorrektur der Reflexe ($h0\ell$) und ($0k\ell$) unbedingt erforderlich.

6.6 Strukturfaktoren und Atomabstände

Die nachstehende Zusammenstellung enthält 63 beobachtete (F_o) und berechnete (F_c) Strukturfaktoren der Zone ($0k\ell$). Der Zuverlässigkeitswert beträgt $R = 0,23$.

Tabelle 9

Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(Ok\ell)}$

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_c</u>	<u>F_o</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_c</u>	<u>F_o</u>
0	0	1	0	0	0	4	0	-136	-160
0	0	2	-105	-115	0	4	1	-138	-155
0	0	3	0	0	0	4	2	3	0
0	0	4	190	200	0	4	3	116	123
0	0	5	0	0	0	4	4	-98	-125
0	0	6	-51	-30	0	4	5	-86	-96
0	0	7	0	0	0	4	6	0	0
0	0	8	89	87	0	4	7	60	24
					0	4	8	-49	-31
0	1	1	62	57					
0	1	2	-18	-10	0	5	1	-43	-36
0	1	3	37	20	0	5	2	2	0
0	1	4	20	22	0	5	3	-15	0
0	1	5	44	45	0	5	4	2	0
0	1	6	-28	-18	0	5	5	-47	-70
0	1	7	13	0					
0	1	8	20	12	0	6	0	6	0
0	1	9	25	20					
					0	7	1	31	4
0	2	0	-4	0	0	7	2	-1	0
					0	7	3	44	41
0	3	1	-49	-40	0	7	4	5	0
0	3	2	-13	-8	0	7	5	8	0
0	3	3	-57	-59	0	7	6	-2	0
0	3	4	15	24	0	7	7	37	61
0	3	5	-17	-6					
0	3	6	-22	-16	0	8	0	-20	0
0	3	7	-40	-28	0	8	1	75	66
0	3	8	15	13	0	8	2	92	73

Fortsetzung Tabelle 9

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
0	8	3	-67	-44	0	9	3	13	0
0	8	4	-14	-21	0	9	4	-13	0
0	8	5	52	37	0	9	5	22	18
0	8	6	60	59					
0	8	7	-39	-43	0	10	0	-3	0
0	9	1	22	5	0	11	3	-21	-11
0	9	2	6	0					

Die wichtigsten Atomabstände in der Struktur des β -PdJ₂ sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 10

Atom	Nachbaratom	Lage zueinander	Abstand $\pm 0,04 \text{ \AA}$
Palladium	2 Palladium	parallel zu (100)	4,05 $\text{\AA}$
	2 Palladium	parallel zu (001)	3,98 $\text{\AA}$
	2 Jod	Koordinationsquadrat	2,69 $\text{\AA}$
	2 Jod	Koordinationsquadrat	2,72 $\text{\AA}$
	2 Jod	Oктаederspitze	3,30 $\text{\AA}$
Jod	1 Jod	Koordinationsquadrat	3,70 $\text{\AA}$
	1 Jod	Koordinationsquadrat	3,98 $\text{\AA}$
	2 Jod	parallel zu (001)	4,30 $\text{\AA}$

6.7 Diskussion des Strukturmodells von β -PdJ₂

In der Struktur des β -PdJ₂ ist die Baugruppe ebener PdJ₄-Einheiten erhalten. Das Palladiumatom ist ebenfalls nahezu quadra-

tisch von vier Jodatomen umgeben, die im Vergleich zum Baustein des α -PdJ₂ in etwas größerem Abstand um das Metallatom liegen ($2\text{Pd-J} = 2,69 \text{ \AA}$; $2\text{Pd-J} = 2,72 \text{ \AA}$). Der Winkel J-Pd-J entspricht mit etwa 86° dem bereits diskutierten Aufbau.

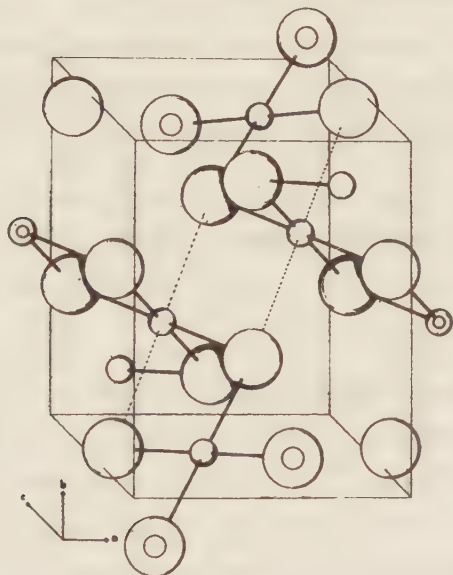


Abb. 16 Strukturmodell des β -PdJ₂

(Große Kugeln = Jodatome, kleine Kugeln = Palladiumatome)

Außerhalb der Elementarzelle befindliche Atome sind als Kugeln mit Doppelkreis gekennzeichnet.

Die Erhöhung der quadratischen Koordination des Palladiums zu einer oktaedrischen (Pd : 4+2) ist durch zwei weitere Jodatome

($2\text{Pd-J} = 3,20 \text{ \AA}$) im $\beta\text{-PdJ}_2$ stärker ausgeprägt als im $\alpha\text{-PdJ}_2$ ($2\text{Pd-J} = 3,52 \text{ \AA}$). Die Jodatome besitzen wie im $\alpha\text{-PdJ}_2$ eine Dreierkoordination ($J : 2+1$).

Die Verknüpfung der Koordinationsquadrate weicht von bisher bekannten Bauprinzipien in Palladiumhalogeniden ab. Nur jeweils zwei Baugruppen besitzen gemeinsame Quadratseiten, die übrigen vier Jodatome dieser Einheit stellen die Verbindung zu benachbarten Gruppen her, deren Ebenen winklig zueinander stehen.

Diese Verflechtung der Bauelemente im $\beta\text{-PdJ}_2$ bildet einen Übergang zur Raumnetzstruktur, während die Verknüpfung der Koordinationsquadrate in $\text{PdCl}_2^{28)}$, $\text{PdBr}_2^{8)}$ und $\alpha\text{-PdJ}_2$ zur Kettenstruktur führen.

Die Atomanordnung in $\beta\text{-PdJ}_2$ führt zu einer besseren Raumerfüllung, die auf Grund der höheren experimentell gefundenen pyknometrischen Dichte $^{13)}$ von $6,06 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$ gegenüber der Röntgendichte von $5,88 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$ des $\alpha\text{-PdJ}_2$ erwartet wurde. Weiterhin stimmt die Verknüpfung der Koordinationsquadrate mit der bevorzugten Wachstumsrichtung $[001]$ der Nadelachse überein; die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt längs b und c . Die Spaltbarkeit der Kristalle nach (100) erklärt sich gleichfalls, da die Baugruppen in a -Richtung die schwächsten Bindungen zueinander aufweisen.

Die Abbildung 17 zeigt mit der Projektion auf (010) die Ausrichtung der Oktaeder in der Struktur des $\beta\text{-PdJ}_2$. Die Koordinationsquadrate um die Palladiumatome werden durch die Projektion in

dieser Richtung etwas verzerrt wiedergegeben. Stark ausgezogene Linien verbinden die Oktaederspitzen, die Pfeile sollen ihre Ausrichtung zur Höhe andeuten. Die zwei Oktaedern gemeinsamen Quadratseiten sind mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet:

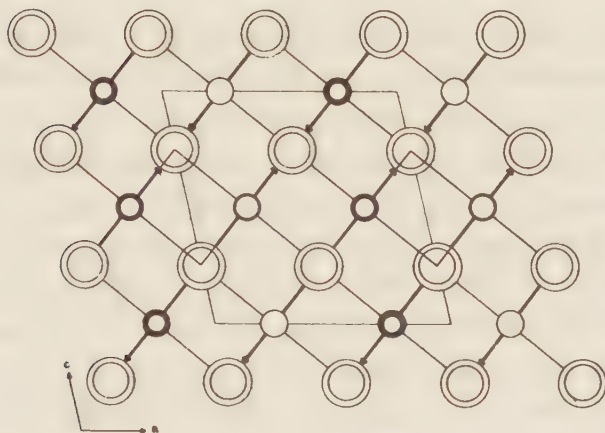


Abb. 17 Projektion der Struktur des $\beta\text{-PdJ}_2$ längs $[010]$

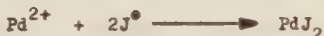
Die Höhen der Pd-Atome (kleine Kugeln, $y = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$) sind durch zunehmende Anzahl von Ringen gekennzeichnet. Die größeren Kreise stellen Jodatome dar. Der Innenkreis soll andeuten, daß in der Projektion jeweils zwei Jodatome übereinander liegen.

7. Experimenteller Teil

=====

7.1 Darstellung von pulverförmigem PdJ₂

Reaktionsgleichung:



Pd-Metallpulver wurde in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser sehr stark verdünnt (20 ml HNO₃ auf ca. 5 l H₂O). Die Fällung des Palladiumjodids wurde unter ständigem Rühren und tropfenweiser Zugabe der erforderlichen Menge NaJ (gelöst in Wasser) bei 80°C vollzogen. Nach vollendeter Fällung wurde die Suspension noch sechs Stunden lang bei gleicher Temperatur gerührt, anschließend der Rührmotor ausgeschaltet, damit sich der Niederschlag absetzen konnte. Das heiße Filtrat wurde abdekantiert und das gefällte Produkt mit heißem Wasser aufgeschlämmt. Nach Absetzen der Fällung wurde wieder dekantiert und dieser Vorgang mehrmals wiederholt. Anschließend wurde durch eine G4-Fritte filtriert und die Substanz bei 100°C getrocknet.

Die Ausbeute an schwarzem, pulverförmigem Palladium(II)-jodid war nahezu quantitativ.

7.2 Darstellung von kristallinem PdJ₂

Als Transportraum dienten Quarzampullen von 15 mm ϕ und 20 mm Länge. Vor der Beschickung mit pulverförmigem PdJ₂ wurden sie bei 10^{-5} Torr durch die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners zwei Stunden lang ausgeheizt.

Bei Einsatz von 1,5 g pulverförmigem Material war bei einer Ofentemperatur von 650°C, einem ΔT von 100°C nach vierzehn Tagen etwa 15% transportiert worden. Die Ausbeute erhöht sich nicht nennenswert, wenn man eine längere Transportdauer wählt. Augenscheinlich stellt sich bald ein Gleichgewicht zwischen freiem Jod und Dampfdruck von PdJ₂ ein, was einen weiteren Transport verhindert.

7.3 Ausführung der Analyse

Die Analyse beruht auf dem thermolytischen Zerfall des Metallsalzes. Das freigesetzte Halogen wird abgefangen und potentiometrisch bestimmt, der verbleibende Metallanteil durch Rückwaage ermittelt.

Etwa 100 mg Substanz werden in einem Porzellanschiffchen gewogen und so in ein Pyrexglasrohr eingebracht. Eine Seite dieses Rohres ist direkt mit einer Falle verbunden, die eine wässrige Lösung von NaOH mit einem Zusatz von Hydrosulfid enthält, die

andere wird mit einem Zuführungsteil für gereinigten Stickstoff (O_2 -, CO_2 - und H_2O -frei) verschlossen. Unter mäßigem Stickstoffstrom durch Pyrexrohr und Falle (ca. 2 ml/sec), wird die Substanz mit einem Teklubrenner zunehmend stärker erhitzt, zuletzt mit optimalem Gas-Luftgemisch. Die Pyrolyse ist nach etwa 15 min vollendet und das freigesetzte Jod quantitativ als Jodid in der Falle.

Nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Verkochen des überschüssigen SO_2 wird ein aliquoter Teil der Jodidlösung mit 0,1 n $AgNO_3$ potentiometrisch gegen eine Kalomelvergleichselektrode bestimmt.

Das nach der Pyrolyse verbleibende Metall wird nach Abkühlung unter N_2 durch Rückwaage ermittelt.

7.4 Ergebnisse der Analysen

Analyse von pulverförmigem PdJ_2

Metallbestimmung	:	
Substanzeinwaage	:	0,0854 g
Metallauswaage	:	0,0251 g
Palladiumgehalt	:	29,38 % Pd
berechnet für PdJ_2	:	29,54 % Pd

Jodbestimmung:

Nach Thermolyse der Substanzeinwaage und Reduktion zum Jodid wurden bei potentiometrischer Titration

4,60 ml 0,1 n Ag^+

verbraucht.

Jodgehalt	:	71,32 % J
berechnet für PdJ_2	:	70,46 % J .

Analyse von kristallinem PdJ_2

Metallbestimmung:

Substanzeinwaage	:	0,0783 g
Metallauswaage	:	0,0233 g
Palladiumgehalt	:	29,76 % Pd
berechnet für PdJ_2	:	29,54 % Pd .

Jodbestimmung:

Nach Thermolyse der Substanzeinwaage und Reduktion zum Jodid wurden bei potentiometrischer Titration

4,33 ml 0,1 n Ag^+

verbraucht.

Jodgehalt	:	70,17 % J
berechnet für PdJ_2	:	70,46 % J .

Analyse des Regulus

Nach dem Transport zur Herstellung von kristallinem PdJ_2 war der Rest des vormals pulverförmigen Produktes als metallartiger Regulus verblieben. Erwartungsgemäß zeigt die Analyse nicht mehr die Zusammensetzung von PdJ_2 .

Metallbestimmung:

Substanzeinwaage	:	0,1066 g
Metallauswaage	:	0,0392 g
Palladiumgehalt	:	36,77 % Pd .

Jodbestimmung:

Nach Thermolyse der Substanzeinwaage und Reduktion zum Jodid wurden bei potentiometrischer Titration

5,23 ml 0,1 n Ag^+

verbraucht.

Jodgehalt	:	62,26 % J .
-----------	---	-------------

Die Zusammensetzung entspricht dem Verhältnis

$\text{Pd} : \text{J} = 1 : 1,4$.

7.5 Indizierung der Pulveraufnahme von kristallinem PdJ_2

Die Guinier-Aufnahme enthält 78 Reflexe des α - PdJ_2 und des β - PdJ_2 , von denen in nachstehender Tabelle die ersten 45 aufgeführt werden. Bei Linien oberhalb $\vartheta = 25^\circ$ ist die Zuordnung wegen Koinzidenzen nicht eindeutig. Die Indizierung gelang über eine Folge von Ausgleichsrechnungen aus Drehkristall- und Precessionaufnahmen beider Modifikationen, sowie aus vergleichenden Untersuchungen von Strukturfaktoren und der Flächenhäufigkeit von Reflexen (hkl).

Eine Korrektur der experimentell gefundenen Glanzwinkel erfolgte durch Vergleich mit met.Palladium als Eichsubstanz.

Tabelle 11

Indizierung der Guinier-Aufnahme (Abb. 4, S.25)

Nr.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$ (gef.)	Modif.	h	k	l	$\sin^2 \vartheta$ (ber.)
1	8,48	0,02150	β	0	1	1	0,02135
2	8,63	0,02251	α	1	1	0	0,02256
3	11,84	0,04210	β	1	1	1	0,04178
4	12,44	0,04641	β	1	2	0	0,04618
5	13,03	0,05083	α	1	2	0	0,05042
6	13,35	0,05332	β	1	2	-1	0,05312
7	13,74	0,05649	β	2	0	0	0,05617
8	14,33	0,06126	β	0	1	2	0,06130
9	14,45	0,06227	β	1	1	-2	0,06258
10	14,63	0,06379	α	1	1	1	0,06372
11	14,75	0,06482	β	2	1	-1	0,06476
12	14,90	0,06612	β	1	2	1	0,06589
13	16,80	0,08354	β	2	0	-2	0,08390
14	17,00	0,08548	β	0	3	1	0,08563

Fortsetzung Tabelle 11

Nr.	λ	$\sin^2 \lambda$ (gef.)	Modif.	h	k	l	$\sin^2 \lambda$ (ber.)
15	17,28	0,08823	β	1	1	2	0,08812
16	17,50	0,09042	β	2	1	1	0,09030
17	18,78	0,10355	α	2	1	1	0,10355
18	19,00	0,10599	β	1	3	1	0,10606
19	19,55	0,11198	β	1	2	2	0,11222
20	20,68	0,12471	α	0	3	1	0,12473
21	20,80	0,12610	β	1	3	-2	0,12686
22	20,98	0,12820	β	0	4	0	0,12856
23	21,58	0,13528	β	2	0	2	0,13498
24	21,80	0,13791	α	1	3	1	0,13801
25	22,08	0,14130	β	0	4	1	0,14188
26	22,23	0,14313	β	2	1	2	0,14302
27	22,43	0,14558	β	1	2	-3	0,14576
28	22,65	0,14830	α	0	4	0	0,14857
29	22,93	0,15180	β	1	3	2	0,15240
30	23,13	0,15305	β	3	2	-1	0,15270
31	23,45	0,15837	β	3	2	0	0,15887
32	23,60	0,16028	α	3	0	1	0,16066
33	23,90	0,16414	α	0	0	2	0,16462
34	24,13	0,16712	β	2	2	2	0,16713
35	24,45	0,17131	β	2	2	-3	0,16986
36	25,45	0,18466	β	1	2	3	0,18520
37	25,90	0,19080	β	3	2	1	0,19101
38	26,00	0,19217	β	0	3	3	0,19217
39	26,45	0,19840	β	3	3	0	0,19871
40	26,68	0,20161	α	2	4	0	0,20169
41	27,10	0,20752	β	2	3	2	0,20730
42	27,35	0,21107	β	2	4	1	0,21083
43	27,53	0,21364	β	3	3	2	0,21367
44	27,65	0,21536	β	2	3	2	0,21492
45	27,90	0,21896	β	2	0	-4	0,21817

7.6 Formeleinheiten in den Elementarzellen

Die Berechnung der Anzahl Formeleinheiten Z , die eine Elementarzelle enthält, erfolgt aus nachstehender Gleichung:

$$\frac{N_L}{M} = \frac{Z}{V \cdot d}$$

Hierin bedeuten:

N_L	=	Loschmidt'sche Zahl
M	=	Molekulargewicht
V	=	Volumen der Elementarzelle
d	=	Dichte der Substanz

Da eine Trennung beider Modifikationen aus erwähnten Gründen nicht vorgenommen werden konnte, wurde für d die Dichte des Modifikationsgemisches nach GAEDCKE ¹³⁾ mit $d_{\text{pyk}} = 6,06 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$ eingesetzt.

Das Volumen der Elementarzelle von $\alpha\text{-PdJ}_2$ ist

$$\begin{aligned} V_1 &= a_1 \cdot b_1 \cdot c_1 \\ &= 6,69 \cdot 8,00 \cdot 3,80 \\ &= 203,37 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Das Volumen der Elementarzelle von $\beta\text{-PdJ}_2$ ist

$$\begin{aligned} V_2 &= a_2 \cdot b_2 \cdot c_2 \cdot \sin 76,5^\circ \\ &= 384,35 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Damit erhält man für

$$\alpha\text{-PdJ}_2 \quad Z = 2,06$$

$$\beta\text{-PdJ}_2 \quad Z = 3,89$$

Bei der Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle im $\alpha\text{-PdJ}_2$ und vier Formeleinheiten im $\beta\text{-PdJ}_2$ ergibt eine Rückrechnung folgende Röntgendichte:

$$\text{für } \alpha\text{-PdJ}_2 : \quad d_{R\delta} = 5,88 \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

$$\text{für } \beta\text{-PdJ}_2 : \quad d_{R\delta} = 6,22 \quad [g \cdot cm^{-3}]$$

7.7 Herstellung von Röntgenaufnahmen

Alle diese Arbeit betreffenden Röntgenaufnahmen wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "DNEO" (Fa. Adox) hergestellt. Als Hochspannungsquellen für Röntgenröhren dienten die Geräte "KRISTALLOFLEX 2" und "KRISTALLOFLEX 4" (Fa. Siemens).

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen mit $Cu\text{-K}_\alpha$ -Strahlung wurden mit der integrierenden Weissenberg-Kamera (Fa. Nonius, Delft), mit $Mo\text{-K}_\alpha$ -Strahlung unter Verwendung der Weissenberg-Kamera (Fa. Stoe, Heidelberg) hergestellt. Der Kamera-Radius beträgt für beide Typen $r = 26,648$ mm.

Precessionaufnahmen erfolgten mit Mo-K_α -Strahlung mit einem integrierenden Gerät (Fa. Nonius, Delft) bei einem Kristall-Film-Abstand von 60 mm.

Die Pulveraufnahmen wurden mit einer Guinier-DE-WOLFF-II-Kamera (Fa. Nonius, Delft) mit Cu-K_α -Strahlung hergestellt.

7.8 Auswertung von Drehkristallaufnahmen

Die Auswertung von Drehkristallaufnahmen führt zur Ermittlung der Drehachse c nach folgender Beziehung:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2R} ; \quad c = \frac{s \cdot \lambda}{\sin \mu}$$

e = Schichtlinienabstand vom Äquator (mm)

μ = Schichtlinieneinfallswinkel

R = Kamera-Radius (2 R = 57,3 mm)

s = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung (Å)

c = Gitterkonstante (Å)

Die Drehkristallaufnahme von α-PdJ₂, aufgenommen mit Mo-K_α -Strahlung (Abb. 18) zeigt folgende Schichtlinienabstände (2e)

1. Schichtlinie	10,9 mm
2. Schichtlinie	23,1 mm
3. Schichtlinie	38,7 mm
4. Schichtlinie	64,4 mm

Die Berechnungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 12

log 2e	log tg μ	log sin μ	log c	c
1.03734	9.27919-10	9.27145-10	0.57936	3.796
1.36361	9.60546-10	9.57276-10	0.57967	3.799
1.58659	9.82956-10	9.74796-10	0.57997	3.802
1.80889	0.05074	9.87338-10	0.57948	3.797

Als Mittelwert ergibt sich für die Drehachse im α -PdJ₂

$$c = 3,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Die Drehkristallaufnahme von β -PdJ₂, aufgenommen mit Cu-K _{α} -Strahlung liefert folgende Daten (2e):

- 1. Schichtlinie 13,2 mm
- 2. Schichtlinie 28,7 mm
- 3. Schichtlinie 52,3 mm

Die Berechnungen sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 13

log 2e	log tg μ	log sin μ	log c	c
1.12057	9.36317-10	9.35191-10	0.83611	6.857
1.45788	9.70048-10	9.65172-10	0.83733	6.676
1.71850	9.96110-10	9.82919-10	0.83596	6.854

Als Mittelwert ergibt sich für die Drehachse im β -PdJ₂

$$c = 6,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$$



Abb. 18 Drehkristallaufnahme von α -PdJ₂.

Mo-K _{α} -Strahlung (45 kV, 12 mA), 12 h; Zr-Filter

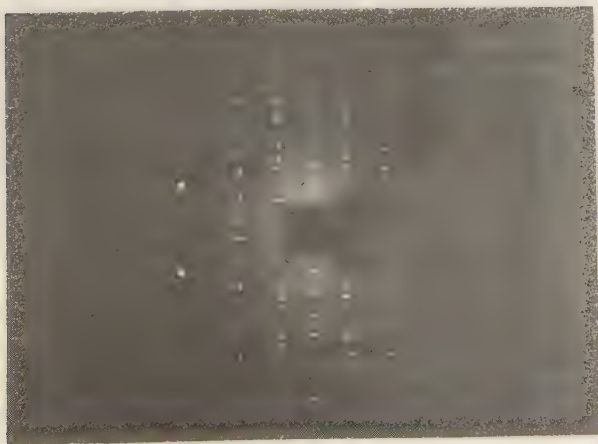


Abb. 19 Drehkristallaufnahme β -PdJ₂.

Cu-K _{α} -Strahlung (30 kV, 18 mA), 4 h; Ni-Filter

7.9 Auswertung von Weissenberg-Aufnahmen

Bei Weissenberg-Aufnahmen entsteht durch Anwendung einer Schichtlinienblende und einer mit der Kristalldrehung synchron gekoppelten axialen Verschiebung des Filmzylinders ($2^\circ/1\text{mm}$) ein Muster reziproker Gitterpunkte, in welchem die Reflexe auf Kurvenscharen angeordnet sind. Nach einer von BUEGER ⁹⁾ angegebenen Methode kann dieses Muster entzerrt werden, und man erhält unmittelbar die graphische Konstruktion des reziproken Gitters, die die eindeutige Indizierung jedes Interferenzflecks ermöglicht. Bei Drehung des Kristalls um c ergeben sich aus den Lagen der reziproken Gittergeraden a^* und b^* zueinander die Achsen a und b, sowie der Winkel zwischen ihnen.

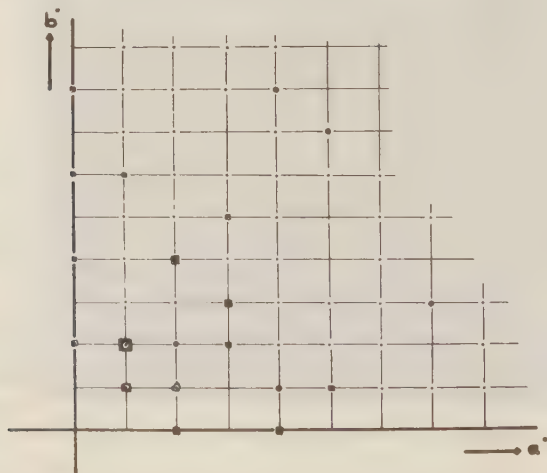


Abb. 20 α -PdJ₂, Konstruktion des reziproken Gitters (hk0)



Abb. 21 α -PdJ₂, Weissenberg-Aufnahme, 0. Schicht;
Cu-K _{α} -Strahlung (Ni; 30 kV; 18 mA) 24 h.

Aus der Konstruktion des reziproken Gitters folgt für α -PdJ₂:

$$a^* = 23,05 \text{ nm} \quad ; \quad b^* = 19,25 \text{ nm}$$

$$a = \frac{100 \cdot}{a^*} = \frac{154,18}{23,05} \quad a = 6,68 \pm 0,02 \text{ \AA} .$$

$$b = \frac{100 \cdot}{b^*} = \frac{154,18}{19,25} \quad b = 8,00 \pm 0,02 \text{ \AA} .$$

Der Winkel zwischen den Achsen a und b beträgt 90°.

Für β -PdJ₂ folgt aus der Konstruktion:

$$a^* = 23,7 \text{ nm}$$

Die Precession-Aufnahme auf (010) zeigt einen Winkel zwischen a^* und b^* von $\beta = 103,5^\circ$. Damit berechnet sich die reelle Gitterachse a zu

$$a = \frac{100 \cdot \lambda}{a^* \cdot \sin \beta} = \frac{154,18}{23,7 \cdot 0,9724}$$

$$a = 6,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

=====

$$b^* = 17,9 \text{ nm}; b = \frac{154,18}{17,9}$$

$$b = 8,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

=====

Der Winkel zwischen den Achsen a und b beträgt 90° .

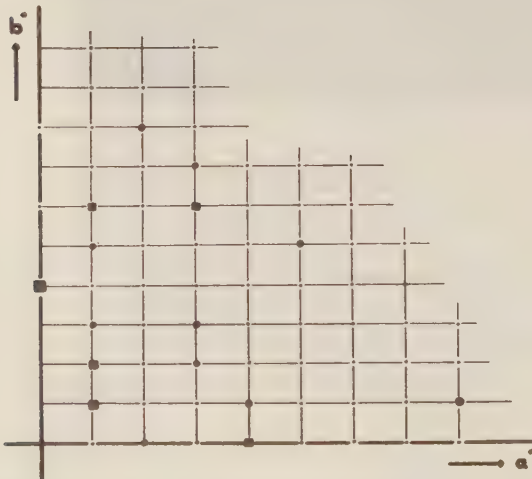


Abb. 22 β -PdJ₂, Konstruktion des reziproken Gitters (hk0)



Abb. 23 β -PdJ₂, Weissenberg-Aufnahme, O. Schicht.
Cu-K _{α} -Strahlung (30 kV, 18 mA), 12 μ ; Ni-Filter

7.10 Auswertung von Precession-Aufnahmen

Die Technik der Precession-Kamera liefert im Gegensatz zu der des Weissenberg-Goniometers direkt ein reziprokes Gitter. Die Lage der Gitterachsen auf dem Film gestattet die Berechnung

der reellen Achsen aus folgender Beziehung:

$$k = \frac{\lambda \cdot 60}{k^* \cdot \sin \beta^*}$$

Für α -PdJ₂ ergeben sich aus nachstehenden Aufnahmen folgende Achsen:

$$a = 6,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 7,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 3,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Die Achsen stehen im rechten Winkel zueinander. Daraus folgt rhombische Symmetrie.



Abb. 24 α -PdJ₂, Precession-Aufnahme (h0l) . $\mu = 30^\circ$,

Mo-K _{α} -Strahlung (45 kV, 17 mA); 63 h; Zr-Filter

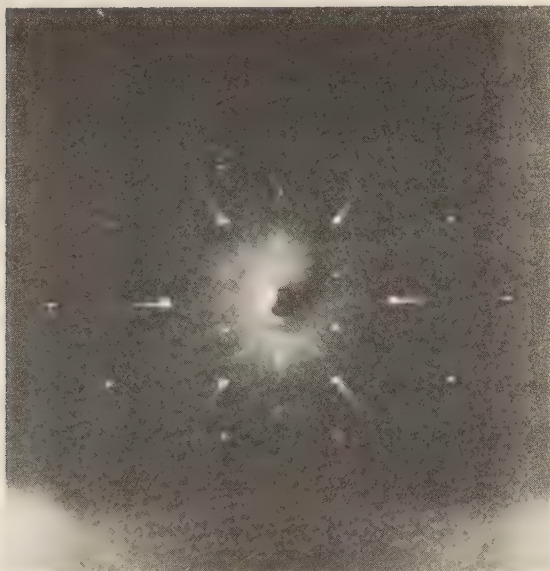


Abb. 25 α -PdJ₂, Precession-Aufnahme (Okel), $\mu = 30^\circ$;
Mo-K _{α} -Strahlung (45 kV, 17 mA) ; 72 h, Zr-Filter

Entsprechende Berechnungen liefert die Auswertung der folgenden
Aufnahmen von β -PdJ₂

$$\begin{aligned} a &= 6,67 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 8,59 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,87 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Achsen a^* und c^* schließen einen Winkel von $76,5^\circ$ ein. Daraus
folgt monokline Symmetrie.



Abb. 26 β -PdJ₂. Precession-Aufnahme (h0l); $\mu = 30^\circ$
Mo-K_α-Strahlung (Zr; 45 kV; 17 mA); 15 h.

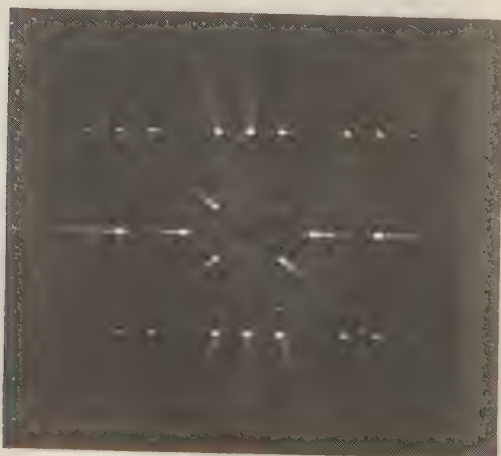


Abb. 27 β -PdJ₂, Precession-Aufnahme (0ke); $\mu = 30^\circ$
Mo-K_α-Strahlung (Zr; 45 kV; 17 mA); 11 h

7.11 Bestimmung der relativen Intensitäten

Die Bestimmung der relativen Intensitäten der Interferenzpunkte aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen erfolgt durch vergleichende visuelle Abschätzung mit Hilfe einer Schwärzungsskala, die durch abgestufte Belichtungszeiten von Schwenkaufnahmen hergestellt wurde. Darüber hinaus wurden auch Weissenberg- und Precession-Aufnahmen unterschiedlich langer Belichtungszeiten, sowie Mehrschichtaufnahmen nach der "Multiple film method" angefertigt. Dadurch wurde die Relation starker Reflexe zueinander erfaßt.

Tabelle 14

α - PdJ_2 , geschätzte Intensitäten $(hk0) = (h'k'0)$.

h										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8		2	1.5	2						
7		0.3	0	9	0	7				
6		5	1	2.5	3	4	2			
5		25	2.5	0.5	0	0	1	9.5		
4	45	15	6.5	5	0.3	5	1.5	0.3	8	5
3	0	0	41	38	0.3	9.5	6	0	0.2	0.5
2	46	21	28	4	75	4	1	0.2	1	1
1		130	200	7	0.7	5	17	4.5	0.3	1.5
0			30	0	21	0	10	0	13	

Tabelle 15

α -PdJ₂, geschätzte Intensitäten (h0ℓ) = (ℓ0ℓ).

7		6	0	5		
6	1	0				
5	0	4	0	2	0	
4	23	0	14	0	5	0
3	0	35	0	13	0	7
2	22	0	7	0	2.5	0
1	0	5	0	1	0	0.5
0		0	70	0	16	0
	0	1	2	3	4	5

Tabelle 16

α -PdJ₂, geschätzte Intensitäten (0kℓ) = (0ℓℓ).

8	7	0	7.5			
7	0	1.5				
6	9	0	6.5	0	3	
5	0	15	0	9		
4	13	0	7.5	0	3	
3	0	50	0	14	0	9
2	15	0	6	0	1	
1	0	8	0	2		
0		0	65	0	16	
	0	1	2	3	4	5

7.12 Aufstellung der Rechenprogramme

Für die Rechenanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg standen folgende Programme zur Verfügung:

1. Grundprogramm im Freiburger Code.
2. Die Alcor-Kurzform "Alcorette".
3. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung von Gitterkonstanten.
4. $\sin^2\theta$ -Berechnung.
5. Intensitätsumrechnung von Weissenberg-Aufnahmen.
6. Strukturfaktorenberechnung mit
 F_c/F_o - Angleichung für Zonen.
7. Programm zur Berechnung von zweidimensionalen
Fourier-Synthesen.
8. Differential-Synthese mit F_c/F_o - Berechnung für Zonen.
9. Programm zur Einführung des Konvergenzfaktors.
10. Berechnung interatomarer Abstände.
11. Intensitätsumrechnung von Precession-Aufnahmen.

Für die Bereitstellung der Programme 1 bis 9 danke ich Herrn Prof. Dr. H.G. v. Schnering, Universität Münster. Die Programme 10 und 11 wurden von Herrn Dr. G. Thiele erstellt, dem ich gleichfalls für deren Überlassung danke.

8. Literaturverzeichnis
=====

- 1) N. BARTLETT, P.R. RAO
Proc. Chem. Soc. (London) 393, (1964).
- 2) N. BARTLETT, M.A. HEFORTH
Chem. and Ind. (London) 1425, (1956).
- 3) A.D. BOOTH
Trans. Faraday Soc. 42, 444, (1946).
- 4) K. BRODERSEN, P. DEIGNER
Angew. Chem. 73, 437, (1961).
- 5) K. BRODERSEN, P. MACHMER
Z. Naturforsch. 17 b, 127, (1962).
- 6) K. BRODERSEN, F. MOERS
Naturwissenschaften 52, 205, (1965).
- 7) K. BRODERSEN, G. THIELE
Z. anorg. allg. Chem. 337, 120, (1965).
- 8) K. BRODERSEN, G. THIELE, H. GAEDCKE
Z. anorg. allg. Chem. 348, 162, (1966).
- 9) M.J. BUERGER
"X-Ray Crystallography", J. Wiley, New York, (1958).

- 10) M.J. BUERGER
"Vector Space", J. Wiley, New York, (1959).
- 11) M.J. BUERGER
"The Precession Method", J. Wiley, New York, (1964).
- 12) F. EBERT
Z. anorg. allg. Chem. 196, 395, (1931).
- 13) H. GAEDCKE, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, (1966).
- 14) T.F. GASKELL
Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A
96, 203, (1937).
- 15) F. GRAMP
Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1723, (1874).
- 16) M.A. HEPWORTH, JACK, PEACOCK
Acta crystallogr. (Copenhagen) 10, 63, (1957).
- 17) M.A. HILL, F.E. BEAMISH
J. Amer. Chem. Soc. 72, 4855, (1950).
- 18) M.L. HUGGINS
Chem. Reviews 10, 427, (1932).
- 19) W. NOWACKI
"Fouriersynthesen von Kristallen"
Verlag Birkhäuser, Basel, (1952).

- 20) L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond"
J. ed., Cornell University Press, (1960).
- 21) K. SAGEL, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse",
Springer-Verlag, (1958).
- 22) H. SCHÄFER, private Mitteilung,
G. d. Ch.-Vortrag 20.I.1967 Universität Erlangen.
- 23) H. SCHÄFER, Angew. Chem. 79, 244, (1967).
- 24) H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen",
Verlag Chemie, Weinheim.
- 25) H. SCHÄFER, H.G. v. SCHNERING
Angew. Chem. 76, 833, (1964).
- 26) H.G. v. SCHNERING, K. BRODERSEN, P. MOERS,
K.H. BRÉITBACH, G. THIELE
J. less-common Metals 11, 288, (1966).
- 27) J.R. SOULEN, W.H. CHAPPEL
J. physio. Chem. 69, 3669, (1965).
- 28) A.F. WELLS, Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.,
Abt. A, 100, 189, (1938).
- 29) "International Tables for X-Ray Crystallography"
Vol. I, II, III, publ. by "The Kynoch Press",
Birmingham, England (1965).

Lebenslauf

Am 12. August 1929 wurde ich als zweiter von drei Söhnen des Kaufmanns Valerian Kruse und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Grubbe, in Danzig-Langfuhr geboren. Die Volksschule und die ersten Klassen der Oberschule besuchte ich in Zoppot.

In den Jahren nach der Flucht war es für mich nicht möglich, die Oberschule zuende zu besuchen. Ich absolvierte vom 1.1.1950 bis 31.12.1951 eine Laborantenlehre im Physikalischen Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel.

In meinem Lehrberuf war ich bis 1956 als Laborant beim Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Dortmund angestellt. Während meiner beruflichen Tätigkeit besuchte ich das Abendgymnasium der Stadt Dortmund, das ich am 7. Dezember 1956 mit dem Reifezeugnis verließ.

Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1957 an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. Hier legte ich im Frühjahr 1960 die Diplom-Vorprüfung, im Juli 1963 das Hauptexamen ab. Mein Diplomzeugnis erhielt ich am 1.2.1964.

Seit dem 5. August 1963 bin ich mit Helga, geb. Schröter, verheiratet. Im Oktober 1964 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg beauftragt.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. H o g l, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109. (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -